

# TNO Bouw en Ondergrond

## EMISSIEMETINGEN BIOBRANDSTOFFEN

### Milieu en Leefomgeving

Princetonlaan 6  
Postbus 80015  
3508 TA Utrecht

[www.tno.nl](http://www.tno.nl)

T +31 30 256 42 56  
F +31 30 256 44 75  
[info-BenO@tno.nl](mailto:info-BenO@tno.nl)

### TNO-rapport

**TNO-034-UT-2009-01058\_RPT-ML**

## Chemische karakterisering van biobrandstofemissies

Datum	augustus 2009
Auteur(s)	Ing M.M.G. Houtzager Drs P. Tromp
Opdrachtgever	Ingeborg Kooter, TNO
Projectnummer	034.20557/01.06
Aantal pagina's	44 (incl. bijlagen)
Aantal bijlagen	2

Alle rechten voorbehouden. Niets uit dit rapport mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2009 TNO

## Samenvatting

Het Europees beleid voor biobrandstoffen is vastgesteld op 8 mei 2003 in de EU-richtlijn 2003/30. Volgens de richtlijn biobrandstoffen behoort in 2010 5,75% van de energie-inhoud van fossiele brandstoffen uit biobrandstoffen te bestaan. Biobrandstoffen zijn in potentie klimaatneutraal en qua eigenschappen vergelijkbaar met gewone diesel. In Europa wordt biodiesel hoofdzakelijk gemaakt uit veresterde pure plantaardige olie (PPO) zoals koolzaadolie.

Zowel over de chemische samenstelling en de gezondheidseffecten van fijn stof en ultrafijn stof van uitlaatgasemissies van biobrandstoffen zijn veel aspecten nog onduidelijk. Resultaten voor diverse brandstoffen verkregen uit diverse studies vertonen een grote spreiding in effecten.

In dit kennisinvesteringsproject zijn de expertises van verschillende TNO-onderdelen gebundeld met als doel meer inzicht te krijgen in de chemische samenstelling van de verschillende uitlaatgasemissies voor dieselolie, blends van dieselolie met biodiesel en pure plantaardige olie. Tevens is in dit onderzoek de invloed van een gesloten roetfiltersysteem op de uitlaatgasemissies voor diesel onderzocht. Het vergelijkingsonderzoek van uitlaatgasemissies voor B0 en PPO betreft een lopend VROM-project. In het kader van het Ultrafijn stof onderzoek (UFO) is een chemische karakterisering uitgevoerd met behulp van de Berner *low pressure impactor* voor de ultrafijne fractie, fijne en grove deeltjesfractie van het uitlaatgas.

De bevindingen van dit onderzoek zijn:

- De totale emissies van de ongereguleerde componenten gaan voor biodiesel omlaag in vergelijking met dieselemisies.
- Diesel uitgerust met een gesloten roetfiltersysteem geeft voor alle ongereguleerde componenten een verlaging te zien in de emissie.
- De totale emissie van aldehyden voor biodiesel ten opzichte van diesel vermindert met circa 28%. PPO en diesel geven een vergelijkbare emissie. De totale emissie van aldehyden voor alle onderzochte brandstoftypes wordt hoofdzakelijk bepaald door formaldehyde, acetaldehyde en acroleïne.
- Diesel met gesloten roetfilter geeft geen emissies aan aldehyden. Dit resultaat kan niet worden verklaard en dient daarom in nieuw onderzoek te worden bevestigd.
- De totale emissie van VOC's (range van C6-C12) voor biodiesel ten opzichte van diesel vermindert met respectievelijk 70%. PPO en diesel met gesloten roetfilter geven een emissiereductie van 47%.
- Hoewel de totale VOC emissie in absolute zin afneemt voor biodiesel en PPO ten opzichte van diesel, blijkt dat de procentuele bijdrage van benzeen en 1,2,4 trimethylbenzeen aan de totale samenstelling van de emissies voor biodiesel en PPO significant toeneemt. Een vergelijkbare verandering in emissiepatroon geldt ook voor diesel met gesloten roetfilter waarbij een toename is van 1,2,4 trimethylbenzeen.
- Uit de resultaten van de lichte koolwaterstoffen (range C1-C5) blijkt dat de gemeten concentraties voor het overgrote gedeelte beneden de detectielimiet van de meetmethoden ligt.
- Bij PPO is te zien dat de emissie aan methaan licht verhoogd is ten opzichte van diesel en de blends. In de diesel en de blends zijn de concentraties aan methaan gelijk aan de normale buitenluchtconcentraties van methaan, namelijk circa

- 5000 ppm. Etheen is gevonden in alle emissies en varieert per brandstof tussen 40 en 70 ppb. Alleen PPO geeft een lichte verhoging in concentratie te zien van gemiddeld 95 ppb.
- De emissie voor totaal koolstof neemt af naarmate het percentage biodiesel in de diesel toeneemt. Voor biodiesel en PPO is de afname het grootst en bedraagt meer dan 80% ten opzichte van diesel. Voor diesel met gesloten roetfilter worden alleen nog lage concentraties OC gemeten en is EC gereduceerd tot concentraties beneden de detectielimiet. De verhouding EC/OC voor diesel en diesel met 10 en 20% biodiesel bedraagt circa 3, echter voor biodiesel, PPO en diesel met gesloten roetfilter draait de verhouding om naar kleiner dan 1.
  - De geëmitteerde hoeveelheid aan roet, niet alleen uitgedrukt in aantallen maar ook in massa bevindt zich voor het grootste deel in de ultrafijne fractie (< 100 nm). Dit geldt zowel voor diesel, biodiesel als ook voor PPO. De metingen zijn relatief dicht bemonsterd na de uitlaat. Echter voor de buitenlucht geldt dat door coagulatie processen de massa verdeling verschuift naar de fractie > 100 nm.
  - De totale emissies voor PAK nemen meer dan 80% af voor biodiesel en PPO ten opzichte van diesel. De PAK emissies voor diesel met gesloten roetfilter neemt af met 90%. Ditzelfde patroon geldt in mindere mate ook voor de PAK-derivaten, waarbij de concentraties oxy-PAK omlaag gaat, echter de concentratie aan nitro-PAK neemt veel minder sterk af dan oxy-PAK.
  - Met betrekking tot de samenstelling van de PAK-derivaten blijkt dat de totale emissies voor alle brandstoffen hoofdzakelijk bepaald worden door de oxy-PAK (meer dan 90% van de totale PAK-derivaten emissie). Voor diesel met gesloten roetfilter verandert de samenstelling waarbij aandeel oxy-PAK afneemt tot circa 75%. De samenstelling van nitro-PAK voor diesel met gesloten roetfilter verandert door een relatieve toename van 1 en 2 nitronaphtalene en 4 nitrobifenyln. Ditzelfde beeld is in lichte mate ook te zien voor de emissies van biodiesel.
  - Voor deeltjesgebonden PAK zijn de concentraties het hoogst in de ultrafijn fractie 0,01-0,14  $\mu\text{m}$  gevolgd door de fijne fractie 0,14- 2,1  $\mu\text{m}$ . In de grove fractie 2,1- 16  $\mu\text{m}$  wordt nauwelijks PAK meer aangetroffen. Dezelfde verdeling is ook gevonden voor oxy en nitro-PAK.
  - Hopanen en steranen zitten meer verdeeld over zowel ultrafijne fractie als fijne en grove fractie, waarbij de hoogste concentraties in de ultrafijne fractie gevonden wordt. Het verschil kan worden verklaard doordat in tegenstelling tot PAK en PAK-derivaten, de hopanen en steranen niet worden gevormd tijdens onvolledige verbranding in de motor maar van nature voorkomen in de smeeroil.
  - Dit onderzoek illustreert dat veranderingen plaatsvinden in de chemische samenstelling van uitlaatgasemissies voor biodiesel en PPO ten opzichte van diesel zowel voor deeltjesgebonden componenten als voor vluchtige componenten. Met betrekking tot de deeltjesgrootte fractie is duidelijk geworden dat voor alle brandstoftypes geldt dat de concentraties aan PAK, oxy-PAK en nitro-PAK het hoogst aanwezig is in de ultrafijne fractie. Europese wetgeving is gebaseerd op de massa PM<sub>2,5</sub> en PM<sub>10</sub>, echter de gezondheidsrelevante componenten bevinden zich voornamelijk in de ultrafijne fractie.

Samenvattend kan worden gesteld dat uit dit verkennend onderzoek blijkt dat de chemische samenstelling van brandstofemissies zowel voor vluchtige als deeltjesgebonden componenten, verdeeld over de verschillende deeltjesgrootte fracties, verschillend zijn. Om meer kennis te krijgen over emissies van verschillende brandstoffen en blends van brandstoffen met biobrandstof, is meer onderzoek gewenst naar chemische karakterisering, met name in de ultrafijne fractie.

De emissiemetingen zijn verricht onder ideale gecontroleerde proefomstandigheden, echter vertaling van de verkregen emissies naar buitenluchtcondities rondom stedelijk/verkeer en achtergrondsituaties is noodzakelijk.

# Inhoudsopgave

<b>Samenvatting</b> .....	<b>2</b>
<b>1 Inleiding</b> .....	<b>6</b>
<b>2 Doelstelling</b> .....	<b>7</b>
<b>3 Onderzoeksopzet</b> .....	<b>8</b>
3.1 Meetprogramma.....	8
3.2 Experimentele opzet .....	9
3.2.1 Meetopstelling motorproefstand .....	9
3.2.2 Meetopstelling chemische componenten .....	9
3.2.3 Monsterneming ten behoeve van deeltjes analyse .....	10
3.2.4 Monsterneming vluchtige componenten.....	11
3.2.5 Monsterneming PAK en PAK-derivaten, hopanen en steranen.....	12
3.3 Analysemethoden .....	13
3.3.1 Beschrijving analysemethoden .....	13
<b>4 Resultaten</b> .....	<b>18</b>
4.1 Aldehyden.....	18
4.2 Vluchtige organische componenten (VOC's, range C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> ).....	20
4.3 Vluchtige organische componenten (range C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> ).....	20
4.4 Elementair koolstof/ organisch koolstof (EC/OC).....	21
4.5 Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK), PAK-derivaten en hopanen en steranen .....	22
4.6 Chemische samenstelling in ultrafijn en fijn stof fracties van het uitlaatgas .....	27
4.7 Elementanalyse SEM/RMA.....	29
<b>5 Conclusies en aanbevelingen</b> .....	<b>31</b>
<b>6 Referenties</b> .....	<b>33</b>
<b>7 Verantwoording</b> .....	<b>34</b>

## Bijlagen

- 1 Meetgegevens in concentraties van de afzonderlijke componenten
- 2 Gegevens monsterneming

# 1 Inleiding

## **Achtergrond**

Het Europees beleid voor biobrandstoffen is vastgesteld op 8 mei 2003 in de EU-richtlijn 2003/30. Volgens de richtlijn biobrandstoffen behoort in 2010, 5,75% van de energie-inhoud van fossiele brandstoffen uit biobrandstoffen te bestaan. Biobrandstoffen zijn in potentie klimaatneutraal en qua eigenschappen vergelijkbaar met gewone diesel. In Europa wordt Biodiesel hoofdzakelijk gemaakt uit veresterde pure plantaardige olie (PPO) zoals koolzaadolie.

De toepassing van PPO en biodiesel in combinatie met vernieuwde voertuigtechnologie laten algemene trends zien met betrekking tot emissies in vergelijking met de conventionele dieselbrandstof. Uit studies blijkt dat de effecten op de emissies van PPO en biodiesel vergelijkbaar zijn, resulterend in een reductie van deeltjesemissie, koolwaterstoffen (HC) en koolmonoxide (CO) en stijging van NO<sub>x</sub>.

Ondanks reductie van bovengenoemde componenten, blijkt uit recent onderzoek naar gezondheidseffecten van uitlaatgassen van biobrandstoffen (Bunger et al, 2007) dat verhoogde mutagene effecten optreden. Een vergelijkbare tox studie uitgevoerd door Bifa Umweltinstitut levert juist minder mutageen effect bij biobrandstofemissies dan bij toepassing van dieselbrandstof.

Over de chemische samenstelling van fijn stof en ultrafijn stof van uitlaatgasemissies zijn veel aspecten nog onduidelijk. Resultaten voor diverse brandstoffen verkregen uit diverse studies vertonen een grote spreiding in effecten.

## 2 Doelstelling

Het totale onderzoek heeft tot doel het vaststellen van de chemische samenstelling in combinatie met gezondheidseffecten van het gebruik van dieselbrandstof, blends van dieselbrandstof met biodiesel en pure plantaardige olie (PPO) op de uitlaatgasemissies. Dit deelrapport beschrijft de chemische samenstelling van bovengenoemde brandstoffen. De metingen zijn uitgevoerd met een heavy duty engine EURO 3 volgens de European Transient Cycle (ETC).

Dit rapport beschrijft de resultaten van een experimenteel, wetenschappelijk onderzoek uitgevoerd in de periode van september tot december 2008.

## 3 Onderzoeksopzet

### 3.1 Meetprogramma

In dit onderzoek zijn chemische metingen verricht waarbij Standaard diesel (EN 590) wordt vergeleken met PPO, biodiesel en blends van diesel met 5%, 10% en 20% biodiesel. De onderzochte PPO is een vloeibare brandstof die uit natuurproducten is geperst van koolzaadolie. Biodiesel is PPO, dat bewerkt is middels verestering. Daarnaast is het effect op uitlaatgasemissies getest van een gesloten roetfilter (CSF) voor dieselbrandstof.

Met betrekking tot ultrafijn stof onderzoek is met de inzet van Multi stage impactor (Berner) verschillende grootte fracties bemonsterd voor een chemische karakterisering van PAK en- PAK-derivaten en hopanen en steranen.

In het meetprogramma is een DAF Euro 3 heavy duty motor getest volgens de European Transient Cycle (ETC). In tabel 1 is een beschrijving weergegeven van het gehele meetprogramma.

Tabel 1 Meetprogramma.

Datum test	Test nummer Automotive	Omschrijving	Brandstof code	aantal ETC cycles/sample	Systeem nabehandeling
22-10-2008	211	100% diesel (EN590)	B0	3	-
22-10-2008	215	100% diesel (EN590)	B0	3	-
24-10-2008	221	95% diesel/ 5% biodiesel	B5	3	-
24-10-2008	283	verduunningslucht	-	3	-
24-10-2008	225	95% diesel/ 5% biodiesel	B5	3	-
27-10-2008	231	90% diesel/ 10% biodiesel	B10	3	-
27-10-2008	235	90% diesel/ 10% biodiesel	B10	3	-
28-10-2008	241	80%diesel/ 20%biodiesel	B20	3	-
28-10-2008	245	80%diesel/ 20%biodiesel	B20	3	-
29-10-2008	251/255	100% biodiesel	B100	6	-
30-10-2008	261/265	100% PPO	PPO	5	-
31-10-2008	311	100% diesel (EN590)	B0	3	-
31-10-2008	314	100% diesel (EN590)	B0	3	-
4-11-2008	361/365	100% PPO	PPO	6	-
5-11-2008	271/275	100% diesel (EN590)	B0	6	CSF
7-11-2008	280	verduunningslucht	-	3	-

Gezien de te verwachte lage concentraties aan ongereguleerde componenten in het verdunde uitlaatgas, is de monsterneming voor B0, B5, B10 en B20 uitgevoerd op 3 ETC testen, resulterend in één monster per brandstof. Deze metingen zijn in duplo uitgevoerd. Voor de brandstoffen B100, PPO en B0 met nageschakelde CSF zijn 6 ETC's per sample bemonsterd voor de deeltjesgebonden componenten dit vanwege de nog lagere verwachting aan emissies. De vluchtige componenten hierin zijn wel uitgevoerd op 3 ETC testen. Gedurende het meetprogramma zijn in totaal 2 blanco metingen uitgevoerd ten behoeve van het vaststellen van achtergrondconcentraties in de Constant Volume Sampler (CVS). Eén blanco meting is uitgevoerd 's ochtends voorafgaand aan de meetdag, en de tweede blanco is uitgevoerd aan het einde van een meetdag. Beide blanco metingen zijn voor alle componenten gemiddeld en gebruikt ter correctie van de meetgegevens.



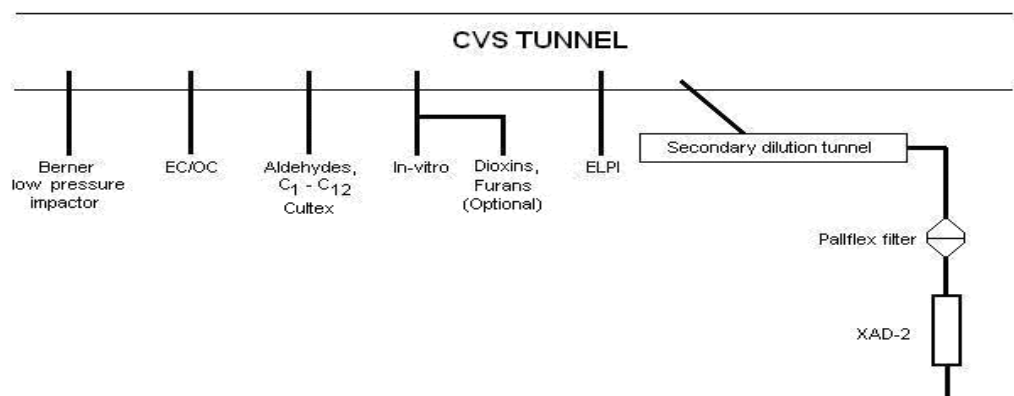
## 3.2 Experimentele opzet

### 3.2.1 Meetopstelling motorproefstand

Voor het meten van gereglementeerde (CO, HC, NO<sub>x</sub>, PM) en niet gereglementeerde componenten (zie & 3.2.2) in uitlaatgas wordt gebruik gemaakt van een CVS-installatie. In deze installatie wordt het ruwe uitlaatgas verdund met gefilterde omgevingslucht tot een constant volume. De verdunning van het uitlaatgas met omgevingslucht heeft een aantal voordelen. De verdunning van het uitlaatgas met omgevingslucht is vanuit praktische overwegingen realistischer, aangezien dit ook in de praktijksituatie zich voordoet. Mogelijke reacties veroorzaakt door het contact tussen uitlaatgas en de lucht worden in beschouwing genomen. Bovendien worden de reacties tussen de uitlaatgas componenten onderling teruggebracht tot een natuurlijk niveau. Door verdunning wordt tevens voorkomen dat condensatie plaatsvindt in het uitlaatgas vanwege het verlagen van het dauwpunt. De verdunning is tevens nodig om de temperatuur van het uitlaatgas op 51,7 °C te houden dit in verband met de uitvoeringseisen voor deeltjesmeting (2005/78/EC&2005/55/EC).

### 3.2.2 Meetopstelling chemische componenten

De meetopstellingen voor de chemische componenten zijn gekoppeld via teflon en stalen leidingen aan de eerste en tweede trap van de CVS-installatie. De CVS is schematisch weergegeven in figuur 1.



Figuur 1 Schematische weergave van de verdunningstunnel.

De CVS bestaat uit een eerste en tweede trap. In de eerste trap zijn de volgende monsterpunten aangebracht:

#### Deeltjes analyse

- Berner low pressure impactor (fractioneren deeltjesgrootte)
- Elementair koolstof/ Organisch Koolstof (EC/OC)

#### *Vluchtige componenten*

- Aldehyden
- Vluchtige organische koolwaterstoffen (VOC's range C<sub>1</sub> – C<sub>5</sub>)
- Vluchtige organische koolwaterstoffen (VOC's range C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>)

In de tweede trap is het monsternemingspunt aangebracht voor zowel de vluchtige en semi-vluchtige als voor de deeltjesgebonden componenten, dit meetpunt is in combinatie met de deeltjesmeting uitgevoerd. De volgende componenten worden op dit meetpunt bemonsterd:

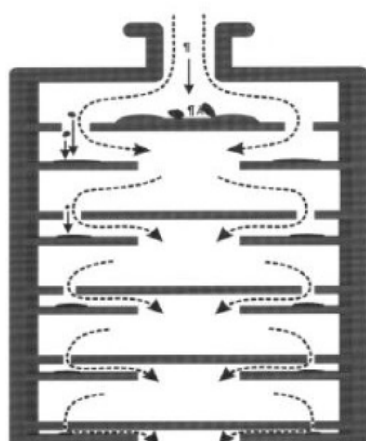
#### *Vluchtige en semi-vluchtige en deeltjesgebonden componenten*

- Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK)
- Nitro-Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (nitro-PAK)
- Oxy-Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (oxy-PAK)
- Hopanen en Steranen

### 3.2.3 *Monsterneming ten behoeve van deeltjes analyse*

#### ***Berner Impactor***

Ten behoeve van de chemische analyse van ultrafijn (UF) in uitlaatgasemissies heeft monsterneming op deeltjes plaatsgevonden met behulp van een Berner-impactor. De Berner impactor is een zogenaamde low pressure impactor die bestaat uit 11 stages. Door middel van een pomp wordt lucht door de impactor aangezogen met een vast debiet van 25 liter/ minuut. De stofdeeltjes in de aangezogen lucht wordt gescheiden op basis van de middelpuntvliedende kracht die direct gerelateerd is aan de aerodynamische diameter van de stofdeeltjes (zie figuur 2). De luchtflow in de impactor maakt bochten die steeds scherper worden doordat de stages steeds dichter op elkaar staan. Daarnaast neemt de luchtflow ook toe aangezien de diameters van de gaatjes waarlangs de lucht wordt geleid steeds kleiner worden. De deeltjes die de luchtflow niet meer kunnen volgen botsen op de ondergelegen schotels; door gebruik te maken van aluminiumfolie ringen die op de schotels worden geplaatst kan het stof worden verzameld.



Figuur 2 Het principe van de Berner impactor (de eerste 6 stages).

Met behulp van de gebruikte Berner-impactor is het stof in 12 verschillende fracties gescheiden. In tabel 2 zijn de berekende “cut-off” diameters (minimale aerodynamische diameter van deeltjes die de stage nog kunnen passeren) weergegeven.

Tabel 2 Berekende “cut off” diameters.

Stage	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Stage	Diameter ( $\mu\text{m}$ )
1	0.0085	7	0.537
2	0.0180	8	1.06
3	0.0355	9	2.09
4	0.070	10	4.11
5	0.138	11	8.11
6	0.272	12	16.0

### ***Elementair koolstof/organisch koolstof (EC/OC)***

De monsterneming voor elementair en organisch koolstof is uitgevoerd met behulp van quartz-filters die vooraf zijn uitgegloeid bij 900 °C. Het debiet van de monsterneming bedroeg 2 liter/min.

#### ***3.2.4 Monsterneming vluchtige componenten***

De vluchtige componenten in het verdunde uitlaatgas zijn bemonsterd in de eerste trap van de CVS. Via een teflon aanzuigleiding (spoelstroom) wordt een gedeelte van het uitlaatgas met een constant debiet door een glazen manifold geleid. Aan de manifold zijn afzonderlijke monsternemingspunten aangebracht voor de volgende vluchtige componenten:

- Aldehyden
- Vluchtige organische koolwaterstoffen (VOC range C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)
- Vluchtige organische koolwaterstoffen (VOC range C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)

Het debiet van de monsterneming voor elk van de groepen wordt constant gehouden met behulp van mass-flow-controlers. De totale hoeveelheid bemonsterd volume wordt vervolgens berekend via de mass-flow-controler en de tijdsduur van monsterneming. Uitzondering hierop is de monsterneming van de vluchtige koolwaterstoffen in de range C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>. De hoeveelheid monster is hierbij niet van belang omdat bij de analyse de concentratie en niet de absolute hoeveelheid van de componenten wordt bepaald. In figuur 3 staat de opstelling voor vluchtige componenten weergegeven.

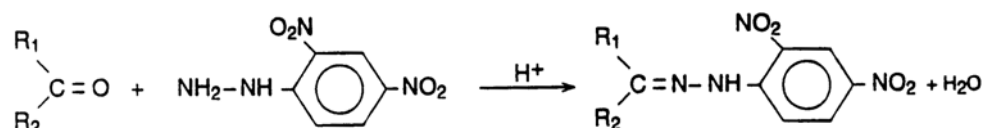


Figuur 3 Meetopstelling vluchtige componenten.

### *Aldehyden*

Een deelstroom van het verdunde uitlaatgas wordt door twee na elkaar geschakelde cartridges geleid bestaande uit silica met dinitrofenylhydrazine (DNPH).

De monsterneming van vluchtige aldehyden is gebaseerd op de reactie van de carbonylen met DNPH waarbij het overeenkomstig hydrazon complex wordt gevormd, volgens onderstaande reactie vergelijking.



### *VOC range C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>*

Een deelstroom van het verdunde uitlaatgas wordt door een stalen adsorptiebuis geleid bestaande uit 250 mg Tenax-GR waarmee de VOC's worden geadsorbeerd.

### *VOC range C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>*

Een deelstroom van het verdunde uitlaatgas wordt proportioneel over de gehele test bemonsterd in een aluminium gecoate monsterzak. Het aluminium aan de binnenzijde van de zak is gecoat met een laagje polyamide en een laagje polyethyleen ter voorkoming van diffusie en adsorptie aan de wand. De buitenkant van de zak is gecoat met polyvinylidene-chloride en polyester. Voorafgaand aan de monsterneming worden de monsterzakken gespoeld (3 keer volume zak) met pure stikstof.

### 3.2.5 *Monsterneming PAK en PAK-derivaten, hopanen en steranen*

Hopanen en steranen zijn componenten die zich van nature in de olie bevindt. Deze componenten hebben zeer lage dampspanningen waardoor deze componenten geheel geadsorbeerd zitten aan roetdeeltjes. PAK en PAK-derivaten bezitten uiteenlopende dampspanningen ( $1.1 \cdot 10^{-2}$  kPa voor naftaleen tot  $1.3 \cdot 10^{-11}$  kPa voor benzo[ghi]perylene), waardoor deze componenten in het uitlaatgas zowel in gasvormige toestand als geadsorbeerd aan deeltjes voorkomt. Vanwege deze fysische eigenschappen wordt de monsterneming uitgevoerd met behulp van teflon coated glasvezelfilter in

combinatie met het adsorbens XAD-2. Het adsorbens bevindt zich in een verwijde glazen buis met glasfrit, die achter de filterhouder in de meetopstelling wordt geplaatst. Het totale volume door de filters en het adsorbens wordt geregistreerd met behulp van een geijkte droge gasmeter. Het debiet van de monsternemer bedraagt circa 50 liter/min.

### 3.3 Analysemethoden

De toegepaste analysemethoden zijn door TNO gevalideerde methoden die beschreven staan in bestaande Internationale richtlijnen met uitzondering van de analyse van PAK-derivaten en hopanen en steranen waarvoor TNO eigen validatie onderzoek naar heeft verricht. In dit hoofdstuk wordt per chemische component groep een korte beschrijving gegeven van de monstervoorbewerking en de daarbij uitgevoerde analysemethode.

#### 3.3.1 Beschrijving analysemethoden

##### *Aldehyden*

Voorafgaand aan de monsterneming worden cartridges bevochtigd met 200 µl Milli-Q-water, dit om de stabiliteit van met name acroleïne gedurende de monsterneming te vergroten. Acroleïne breekt namelijk af gedurende de monsterneming. Om afbraak te minimaliseren worden de cartridges vooraf aan de monsterneming bevochtigd en na de monsterneming direct gedesorbeerd met acetonitril. De gerapporteerde concentraties zijn daarom indicatief. Het verkregen extract wordt zonder enige vorm van voorbewerking geanalyseerd. De analysemethode berust op een chromatografische scheiding met behulp van RP-HPLC, gevolgd door detectie op basis van UV-absorptie bij 340 nm. Scheiding van de afzonderlijke aldehyde-derivaten vindt plaats op een C<sub>18</sub> kolom (dimensies 250 \* 4,6 mm, 5-micron deeltjes). Kwantificering van aldehyden wordt uitgevoerd op basis van gemeten piekhoogtes in de monsterextracten ten opzichte van de externe kalibratiestandaard. De identificatie van de individuele aldehyden in de monsterextracten wordt uitgevoerd op basis van de retentietijden ten opzichte van de kalibratiestandaard. Zowel de monsterneming als de analyse is gebaseerd op Internationale standaarden (ISO, ASTM, NIOSH, IP). De volgende aldehyden zijn geanalyseerd: formaldehyde, aceetaldehyde, acroleïne, aceton, propionaldehyde, crotonaldehyde, methacroleïne n-butyraldehyde, benzaldehyde, i en n-valeraldehyde, o, m, p tolualdehyde en hexanal. De monsterneming en analyse van formaldehyde en acroleïne is gevalideerd in een Nederlands normalisatie project uitgevoerd door TNO. De monsterneming efficiency voor formaldehyde (meest vluchtige aldehyden) bedraagt respectievelijk 93 en 95% voor 3,2 en 32,7 ng/l. De herhaalbaarheid van de analysemethode voor aldehyden in een concentratierange van 100-400 ng/ml varieert per component en bedraagt 1,3 en 3,5% voor respectievelijk m-tolualdehyde en aceetaldehyde.

##### *Vluchtige organische componenten (range C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)*

Na monsterneming worden C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> koolwaterstoffen gemeten met gaschromatografie uitgerust met een vlamionisatiedetector (GC-FID). Methaan wordt apart geanalyseerd door een directe injectie van het uitlaatgas op een gepakte scheidingskolom. Na 3 minuten wordt de richting van het draaggas door de kolom omgekeerd. Hierdoor wordt voorkomen dat hoger kokende componenten de kolom vervuilen. Identificatie en kwantificering geschiedt op basis van retentietijd en responsfactor verkregen via een extern ijkgas. De herhaalbaarheid van de analysemethode voor methaan is kleiner dan 3%. De analyse van de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> koolwaterstoffen worden via een directe injectie op twee verschillende kolommen gescheiden en gedetecteerd met behulp van GC-FID. De

kwalificering en kwantificering van de componenten geschiedt op basis van retentietijd en responsfactor van de component in een gecertificeerd ijk-gasmengsel. De volgende koolwaterstoffen worden hiermee geanalyseerd: ethaan, etheen, acetyleen, propaan, propeen, i en n-butaan, i-buteen, 1,3-butadien, i-pentaaan, n-pentaaan. De herhaalbaarheid van de methode is vastgesteld op twee concentratieniveaus van 1 en 15 ppm. De herhaalbaarheid varieert per component en bedraagt minimaal 0,2% en maximaal 9% voor respectievelijk 1,3-butadien en i-butaan.

#### ***Vluchtige organische componenten (range C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)***

Na monsterneming worden de adsorptiebuisen thermisch gedesorbeerd met behulp van een Perkin Elmer Turbomatrix. De gedesorbeerde componenten zijn on-line geanalyseerd met behulp van een HP 6890 gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom en gekoppeld aan een HP 5793 massaspectrometer. Identificatie van componenten vindt plaats op basis van retentietijd en vergelijking van massaspectra met massaspectra uit een NIST databestand. Van de geanalyseerde componenten is het gehalte berekend op basis van een externe standaard. De volgende koolwaterstoffen zijn geanalyseerd:

Cyclopentaaan, 2-methylpentaaan, 3-methylpentaaan, n-hexaaan, methylcyclopentaaan, 2,4-dimethylpentaaan, benzeen, 2-methylhexaaan, 3-methylhexaaan, 2,2,4-trimethylpentaaan, n-heptaaan, methylcyclohexaaan, 2,5-dimethylhexaaan, 2,4-dimethylhexaaan, toluen, 3-methylheptaaan, n-oktaan, ethylbenzeen, p,m-xyleen, styreen, o-xyleen, n-nonaan, iso-propylbenzeen, n-propylbenzeen, 3-ethyltolueen, 4-ethyltolueen, 1,3,5-trimethylbenzeen, 2-ethyltolueen, 1,2,4-trimethylbenzeen, n-decaan, 1,2,3-trimethylbenzeen, n-undecaan en n-dodecaan.

Kalibratiebuisen worden wekelijks gemaakt door injectie van de vloeibare kalibratiestandaard op een Tenax-GR adsorptiebuis.

Identificatie van de afzonderlijke componenten is gebaseerd op retentietijd en Qualifier ion ratio's. Kwantificering is gebaseerd op de hoofdmassa van de afzonderlijke componenten ten opzichte van een externe standaard.

De herhaalbaarheid van de methode varieert per component en bedraagt minimaal 0,3% en maximaal 8% voor een concentratiebereik tussen 10 en 50 ng met uitzondering voor de i-alkanen waarvoor de herhaalbaarheid circa 14% bedraagt.

#### ***Elementair koolstof/ organisch koolstof (EC/OC)***

De analyse van EC/OC is gebaseerd op de thermisch-optische methode zoals beschreven in de Amerikaanse standaardmethode NIOSH 5040. Voor de temperatuurinstellingen is gebruik gemaakt van het EUSAAR 2 protocol.

OC wordt van het filter verwijderd in het temperatuurtraject 200-650 °C in een niet-oxiderend draaggas (Helium). EC wordt vervolgens verwijderd in het temperatuurtraject 500-850 °C gebruikmakend van een mengsel van helium en zuurstof. De ontstane CO<sub>2</sub> wordt vervolgens omgezet naar methaan en gedetecteerd met behulp van vlam-ionisatie detectie (FID). Correctie voor pyrolyse vindt plaats door meting van lichttransmissie. Kwantificering vindt plaats op basis van een gasmengsel van 5% methaan in helium. Sucrose is gebruikt als controle standaard.

***PAK, oxy-PAK, nitro-PAK en Hopanen & Steranen***

De analyses zijn uitgevoerd op de deeltjes grootte fracties verkregen met behulp van de monsterneming van het uitlaatgas met de Berner impactor (deeltjesgebonden componenten) en de monsterneming van het uitlaatgas verkregen met behulp van de filter/XAD-2 combinatie (vluchtige en deeltjesgebonden componenten). De Berner fracties en de filter/XAD-2 combinaties zijn geëxtraheerd met behulp van Accelerent Solvent Extraction (ASE) met toluen als extractiemiddel. De extracten zijn vervolgens gefractioneerd in drie fracties met behulp van een silica kolom. Met behulp van deze methode worden de hopanen en steranen, PAK-componenten en oxy- en nitro-PAK-componenten van elkaar gescheiden.

Voorafgaand aan de extractie worden de volgende interne standaarden aan het monster toegevoegd:

1. een mengsel van de 16 gedeutereerde EPA-PAK-componenten,
2. een mengsel van gedeutereerde oxy/nitro-PAK-componenten:  
d<sub>6</sub>-1,4 naftoquinon, d<sub>8</sub>-9-fluorenon, d<sub>8</sub>-9,10-anthaquinon, d<sub>9</sub>-2-nitrofluoreen, d<sub>9</sub>-9-nitroanthraceen, d<sub>9</sub>-3-nitrofluorantheen, d<sub>8</sub>-1-nitropyreen en d<sub>11</sub>-6-nitrochryseen,
3. n-tetracosane-d<sub>50</sub>

De extracten zijn uiteindelijk ingedampt onder stikstof tot een volume van 1 ml. Voor de correctie van het injectievolume is voor PAK en oxy/nitro-PAK 1,2,3,4 tetrachloor-naftaleen (TCN) en voor hopanen en steranen PCB209 aan het extract toegevoegd.

De 16 EPA (US Environmental Protection Agency) PAK zijn geanalyseerd met behulp van gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrische detectie in de electron impact mode (GC/MS EI). De analyses zijn uitgevoerd op een Agilent 6890/5973N GC/MS. Component identificatie is gebaseerd op basis van retentietijd en kwalificer ion ratios. Kwantificering is uitgevoerd op basis van het hoogste karakteristieke kwalificer ion met behulp van de interne standaard techniek. De herhaalbaarheid van de methode is bepaald bij drie concentratieniveaus tussen de 50 en 5000 ng/ml. De herhaalbaarheid varieert per component en bedraagt minimaal 0,7% en maximaal 31% voor respectievelijk naftaleen en benzo[k]fluoranteen.

De volgende PAK-componenten zijn geanalyseerd: naftaleen, acenaftaleen, acenaftaleen, fluoreen, fenantreen, antraceen, fluoranteen, pyreen, benzo[a]antraceen, chryseen, benzo[b]fluoranteen, benzo[a]pyreen, indeno[1,2,3-cd]pyreen, dibenzo[a,h]antraceen en benzo[g,h,i]peryleen. Voor de analyse van de Berner impactor fracties zijn de 4 vluchtige componenten naftaleen, acenaftaleen, acenaftaleen en fluoreen niet meegenomen aangezien deze nauwelijks in deeltjesgebonden vorm aanwezig zijn.

De oxy- en nitro-PAK zijn geanalyseerd met behulp van gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrische detectie in de negatieve chemische ionisatie mode (GC/MS NICI). De analyses zijn uitgevoerd op een Shimadzu QP2010<sup>+</sup>. Component identificatie is gebaseerd op basis van retentietijd en kwalificer ion ratios. Kwantificatie is uitgevoerd op basis van het hoogste karakteristieke kwalificer ion met behulp van de interne standaard techniek. De herhaalbaarheid van de methode is bepaald bij een concentratieniveau van 50 ng/ml. De herhaalbaarheid varieerde hierbij van 2 tot 37% voor respectievelijk 3-nitrofluoranteen en 1,8 naftaalzuuranhydride.

De volgende PAK-derivaten zijn geanalyseerd: 1,4-naftoquinon, 1-naftaleencarboxaldehyde, 9-fluorenon, 9,10-anthraquinon, benzanthron, 1-pyreencarboxaldehyde, benz[a]anthraceen-7,12-quinon, 1-nitronaftaleen, 2-nitronaftaleen, 4-nitrobiphenyl, 2-nitrofluoreen, 3-nitrofluoranteen, 1-nitropyreen en 6-nitrochryseen.

De hopanen en steranen zijn geanalyseerd met behulp van gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrische detectie in de electron impact mode (GC/MS EI). De analyses zijn uitgevoerd op een Agilent 6890/5973N GC/MS. Component identificatie is gebaseerd op basis van retentietijd en kwalificer ion ratios. Kwantificering is uitgevoerd op basis van het hoogste karakteristieke kwalificer ion met behulp van de interne standaard techniek. De herhaalbaarheid van de methode is bepaald bij drie concentratieniveaus tussen de 20 en 800 ng/ml. De herhaalbaarheid van de methode ligt tussen 9 tot 26% voor de componenten 17 $\alpha$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-Norhopane/ 17 $\alpha$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-norhopaan (H29aa/ba) en 22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopaan (H31R).

De volgende hopanen en steranen zijn geanalyseerd: 18 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)22,29,30-Trisnorhopane (Ts), 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)22,29,30-Trisnorhopane (Tm), 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-Norhopane (H29  $\alpha\beta$ ), 17 $\alpha$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-Norhopane (H29  $\alpha\alpha$ ), 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-Norhopane (H29  $\beta\alpha$ ), 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-Hopane (H30  $\alpha\beta$ ), 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-Hopane (H30  $\beta\alpha$ ), 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-Hopane (H30  $\beta\beta$ ), 22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-Homohopane (H31 S), 22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-Homohopane(H31 R), 20R-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-Cholestane (C27  $\alpha\beta\beta$  R), 20R-5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-Cholestane (C28  $\alpha\beta\beta$  R), 20R-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-24S-methylcholestane (C27  $\alpha\alpha\alpha$  R), 20R-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-24R-Ethylcholestane(C29  $\alpha\beta\beta$  R), 20S-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-24RS-24Ethylcholestane(C29  $\alpha\beta\beta$  S).

#### ***Elementanalyse SEM/RMA***

SEM/RMA analyse is uitgevoerd op de deeltjesfracties verkregen uit de monsterneming van het uitlaatgas met behulp van de Berner impactor.

SEM/RMA biedt de mogelijkheid het oppervlak van vaste materialen te bestuderen en in beeld te brengen, waarbij tegelijkertijd (lokale) elementanalyses kunnen worden uitgevoerd. De onderste bepalingsgrens bedraagt voor de meeste elementen circa 0,1 gewichtsprocent in het analysevolume. Voor de lichte elementen (koolstof, stikstof en zuurstof) ligt de bepalingsgrens hoger. Met SEM/RMA is het tevens mogelijk standaardloze, semikwantitatieve elementanalyses uit te voeren. Hierbij wordt de som van de elementen op 100% gesteld en worden aan de hand van de netto röntgenintensiteiten de percentages van deze elementen bepaald. De resultaten zijn derhalve niet absoluut, doch relatief ten opzichte van elkaar.



De elementanalyses zijn uitgevoerd met de JEOL 6460 scanning elektronenmicroscop in combinatie met het Bruker Quantax systeem voor röntgenmicroanalyse. Specificaties van het systeem:

Vergroting	100-1000x
Werkafstand	10 mm
Spotsize	50
Versnelspanning	15 kV

Op basis van het % aluminium in het analysevolume (afkomstig van de aluminium ondergrond van de ringen) en het aantal gaatjes en de diameter van de gaatjes in de stages van de Berner-impactor is per deeltjesgrootte fractie de belasting met fijn stof afgeleid. Met behulp van deze berekeningsmethode wordt een semikwantitatieve fractieverdeling verkregen die is gebaseerd op massa.

## 4 Resultaten

### De verwerking van gegevens

De meetgegevens voor de chemische componenten zijn stapsgewijs berekend in de volgende eenheden:

Concentratie per m<sup>3</sup> verdund uitlaatgas

Concentratie per KWh

De ruwe meetgegevens van de chemische componenten zijn omgerekend naar een concentratie per m<sup>3</sup> verdund uitlaatgas. De resultaten zijn gecorrigeerd voor de achtergrondbijdrage afkomstig van de lucht uit de verdunningstunnel, Voor het verkrijgen van een representatieve blanco, zijn hiervoor op twee verschillende dagen na uitvoering van 3 ETC testen als wel na uitvoering van 6 ETC testen blanco metingen uitgevoerd. De blanco metingen bestaande uit 3 ETC testen zijn op exact dezelfde wijze uitgevoerd alleen met uitzondering van een draaiende motor. Voor de correctie van de meetgegevens is het gemiddelde van de twee blanco's genomen.

De concentraties per m<sup>3</sup> verdund uitlaatgas zijn omgerekend naar een concentratie per KiloWatt uur (KWh) per ETC volgens onderstaande berekening:

$$\text{Concentratie / KWh} = \frac{\left( \frac{C \text{ in verd. uitlaatgas} * \text{Totaal Volume verd uitlaatgas}}{\text{hoeveelheid Arbeid}} \right)}{\text{aantal Testcycli}}$$

De uiteindelijke resultaten van elke aparte componentgroep zijn als volgt weergegeven:

- Som van de totale emissie in kWh per rit per type brandstof
- Emissie van de afzonderlijke componenten per rit per type brandstof, uitgedrukt in een % van de totale emissie van de componentgroep

Indien gewenst kan aan de hand van de verkregen resultaten in kWh een grove schatting worden gemaakt van emissiefactoren voor de afzonderlijke componenten. Voor de eventuele omrekening van een concentratie per KWh naar een concentratie per gereden km dienen een aantal aannames gemaakt te worden. De berekening van bijvoorbeeld g/kWh naar g/km is afhankelijk van de hoeveelheid arbeid per tijdseenheid die er geleverd moet worden om zo'n voertuig 1 km te verplaatsen. Voor een stadsbus is dit ongeveer 11 - 15 MJ/km.

Omrekening:

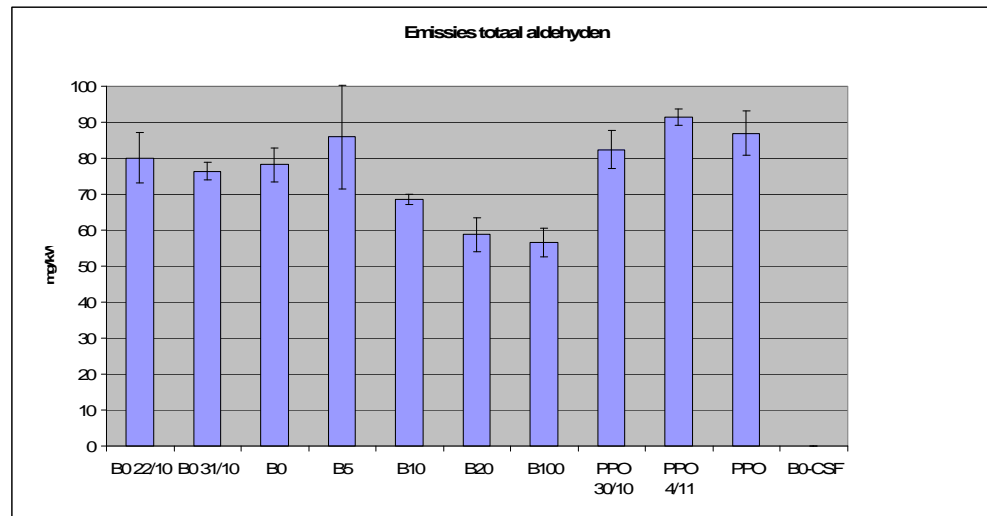
1.0 g/kWh = 1.0 g/(kJ/s\*3600s) = 1/3600 g/kJ = 0.2778g/MJ. Bij een energieverbruik van gemiddeld 13 MJ/km resulteert dit in een emissie van 0.2778 \* 13 = 3,61 g/km.

De omrekening van een concentratie in kWh naar een concentratie per gereden km is zeer indicatief en is daarom niet opgenomen in dit rapport.

### 4.1 Aldehyden

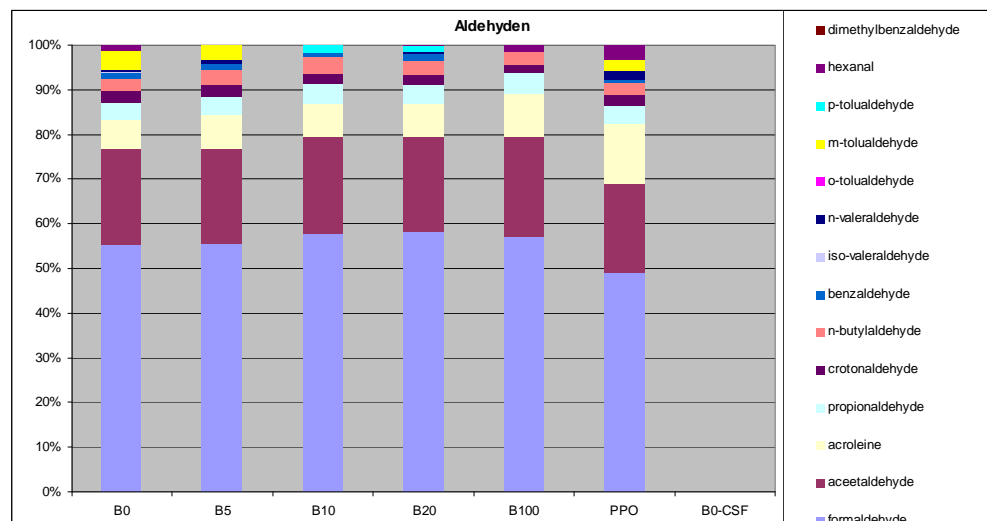
De totale emissie van aldehyden (C1-C9) voor de diverse brandstoffen is weergegeven in figuur 4. De totale emissie aan aldehyden verminderd licht (79 naar 57 mg/kWh)

naarmate de hoeveelheid aan biodiesel in de diesel toeneemt. PPO geeft een vergelijkbaar beeld aan totaal emissie als pure diesel (B0). B0-csf geeft zelfs geen meetbare emissies aan aldehyden.



Figuur 4 Totale emissie van aldehyden per ETC rit, uitgedrukt in mg/kWh per brandstof.

De verdeling van de afzonderlijke componenten uitgedrukt als een percentage van de totale emissie staat weergegeven in Figuur 5.



Figuur 5 Samenstelling van de afzonderlijke aldehyde componenten, uitgedrukt al een percentage van de totale emissie per ETC per brandstof.

De totale emissies worden voor alle brandstoffen hoofdzakelijk bepaald door de meest vluchtige aldehyden zoals formaldehyde, acetaldehyde en acroleïne.

Uit de resultaten blijkt dat de onderlinge samenstelling van de aldehyde patronen in de verschillende emissies nauwelijks varieert met uitzondering van B100 en PPO waarvoor geldt dat het aandeel acroleïne en hexanal ten opzichte van het totaal licht toeneemt. Voor acroleïne geldt dat de resultaten indicatief zijn dit in verband met de instabiliteit van deze component gedurende de monsterneming.

Formaldehyde is opgenomen in de International Agency for Research on Cancer (IARC) classificatie lijst groep 1, 'carcinogeen voor mensen'. Aceetaldehyde is geclassificeerd in groep 2B, 'mogelijk carcinogeen voor mensen', en acroleïne in groep 3, 'niet classificeerbaar op basis van carcinogeniteit'.

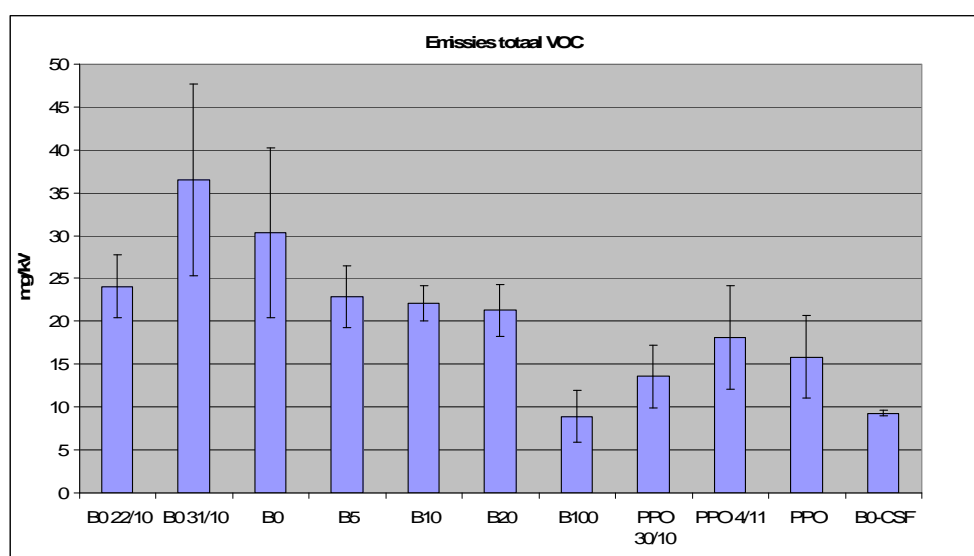
#### 4.2 Vluchtige organische componenten (VOC's, range C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)

Uit de resultaten (zie Annex 1) blijkt dat de gemeten concentraties aan lichte koolwaterstoffen voor het overgrote gedeelte beneden de detectielimiet van de meetmethoden ligt.

Bij PPO is te zien dat de emissie aan methaan licht verhoogd is opzichte van diesel en de blends. In de diesel en de blends zijn de concentraties aan methaan gelijk aan de normale buitenluchtconcentraties van methaan, namelijk circa 2300 ppm. Etheen is gevonden in alle emissies en varieert per brandstof tussen 40 en 70 ppb (jaargemiddelde buitenluchtconcentratie in Nederland circa 1 ppb). Alleen PPO geeft een lichte verhoging in concentratie te zien van gemiddeld 95 ppb.

#### 4.3 Vluchtige organische componenten (range C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)

De totale emissie van de gemeten VOC's (range C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) voor de diverse brandstoffen is weergegeven in figuur 6.



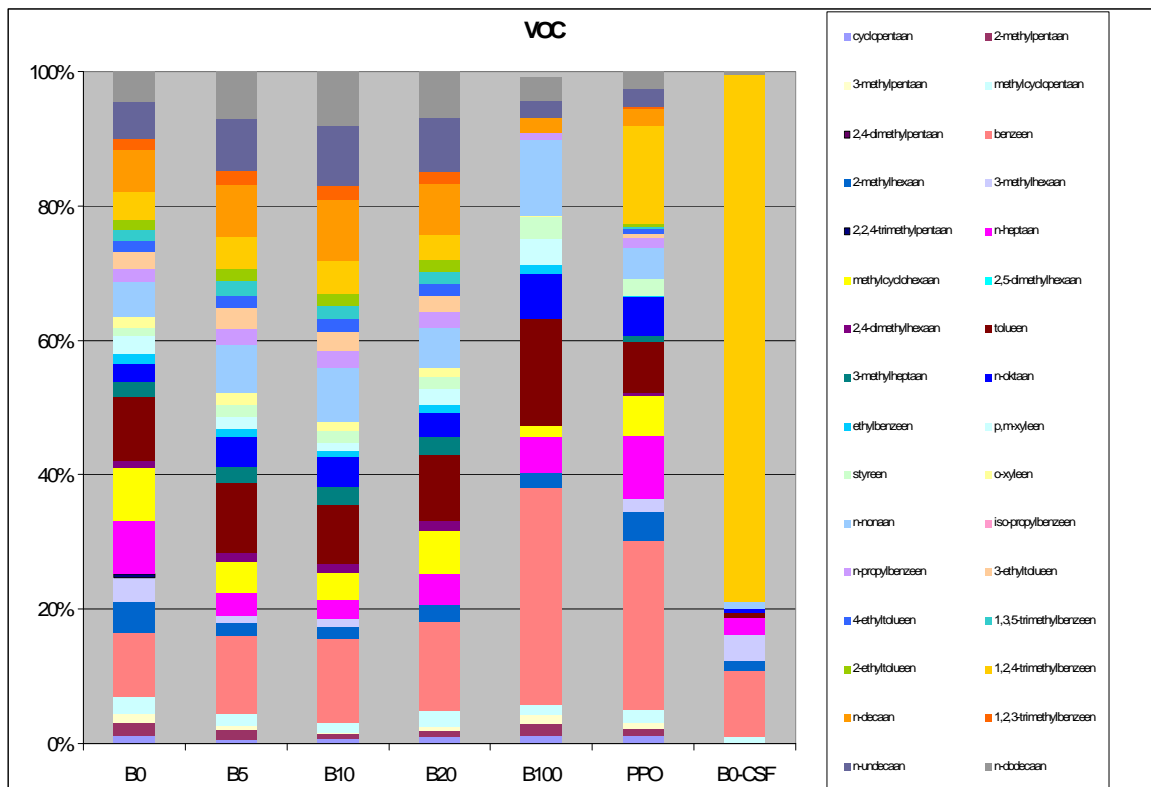
Figuur 6 Totale emissie van VOC's (range c6-c12) per ETC rit, uitgedrukt in mg/kWh per brandstof.

Uit de resultaten komen een aantal significante trends naar voren.

De emissie voor B0 bedraagt gemiddeld 30 mg/kWh terwijl de emissie voor B100 beduidend lager is en bedraagt gemiddeld 9 mg/kWh. Ook voor PPO (gem 16 mg/kWh) is de emissie gemiddeld lager dan voor B0. B0 uitgerust met een CSF geeft ten opzichte van B100 een zelfde reductie te zien in emissies.

De emissies voor B5, B10 en B20 zijn onderling vergelijkbaar maar liggen gemiddeld iets lager dan voor B0.

De verdeling van de afzonderlijke VOC componenten uitgedrukt als een percentage van de totale VOC emissie staat weergegeven in figuur 7.



Figuur 7 Samenstelling van de afzonderlijke VOC componenten, uitgedrukt al een percentage van de totale emissie per ETC per brandstof.

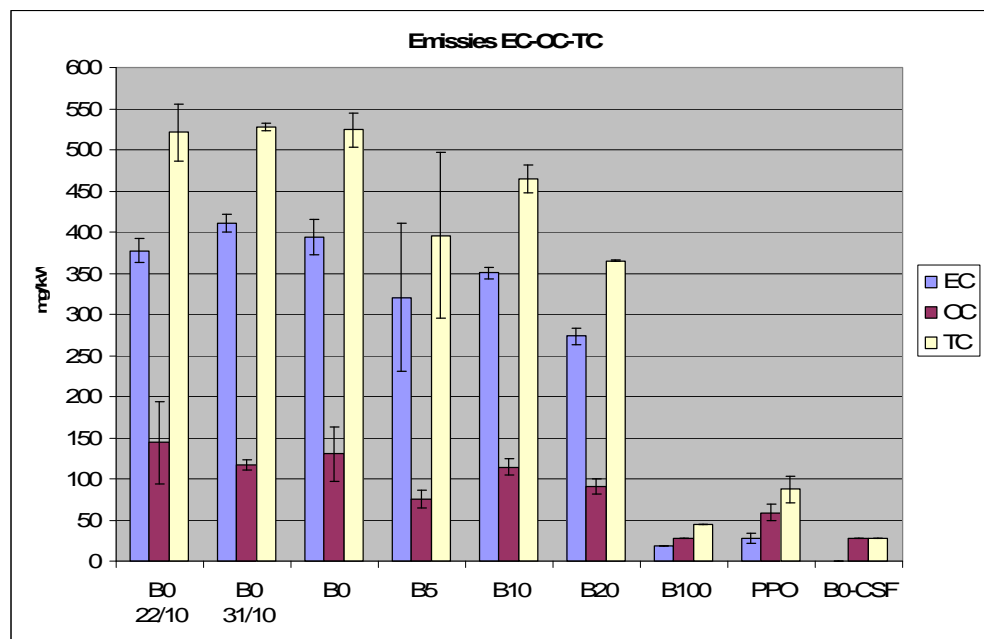
De emissie samenstelling voor vrijwel alle VOC's zijn voor B0, B5, B10 en B20 redelijk vergelijkbaar.

Hoewel de totale VOC emissie in absolute zin afneemt voor B100 en PPO ten opzichte van B0, blijkt dat de procentuele bijdrage van benzeen aan de totale samenstelling van de emissies voor B100 en PPO toeneemt. Met name benzeen is geclassificeerd in IARC groep 1, 'Carinogeen voor de mens'.

Voor B0-csf en in mindere mate voor PPO is de samenstelling van de emissie in vergelijking tot B0 veranderd. De VOC emissies voor B0-csf en PPO bestaan voor respectievelijk 78 en 14% uit 1,2,4 trimethylbenzeen, voor B0 bedraagt dit 4%. Ook is er een relatieve toename van het percentage benzeen voor PPO ten opzichte van B0.

#### 4.4 Elementair koolstof/ organisch koolstof (EC/OC)

De totale emissie van EC/OC staan weergegeven in figuur 8 uitgedrukt in mg/kWh per ETC per brandstof.



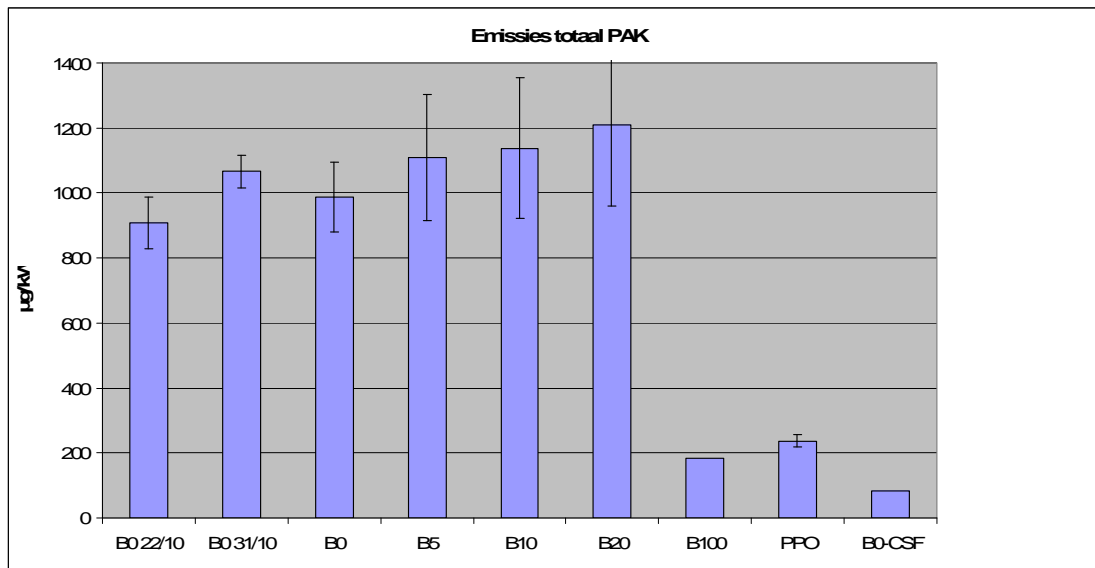
Figuur 8 Totale emissie van EC/OC en TC per ETC rit, uitgedrukt in mg/kWh per brandstof.

De emissie voor totaal koolstof neemt af naarmate het percentage biodiesel in de diesel toeneemt. Voor B100 en PPO is de afname het grootst en bedraagt meer dan 80% ten opzichte van B0. Voor B0-csf wordt alleen nog lage concentraties OC gemeten en is EC gereduceerd tot concentraties beneden de detectielimiet. De verhouding EC/OC voor B0, B10 en B20 bedraagt circa 3, echter voor B100, PPO en B0-CSF draait de verhouding om naar kleiner dan 1, met andere woorden de OC concentraties in de emissies zijn hier hoger dan de EC concentraties.

#### 4.5 Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK), PAK-derivaten en hopanen en steranen

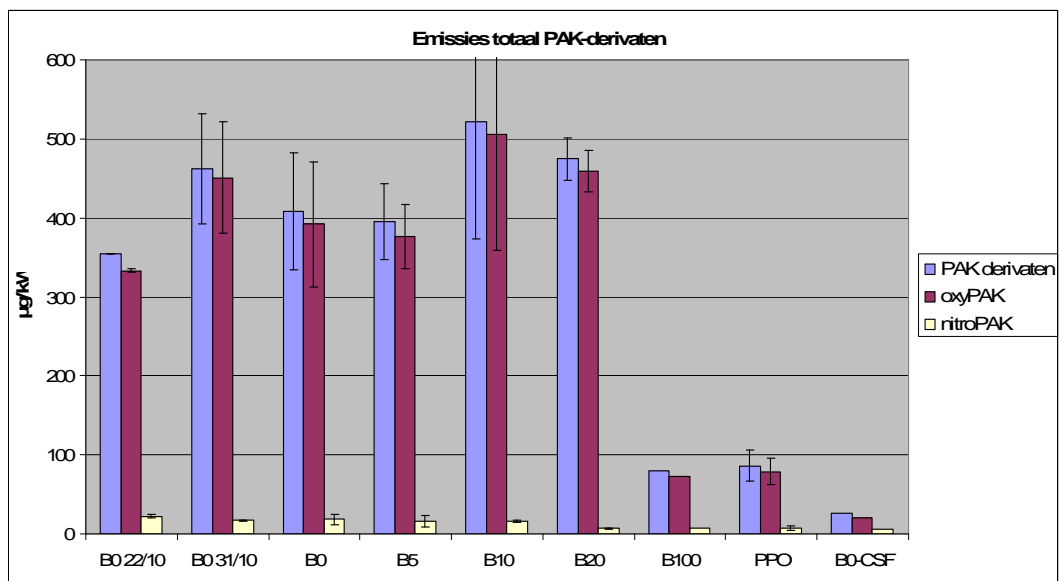
De meest gezondheidsrelevante PAK verbindingen in emissies van diesel motoren zijn geclassificeerd in de IARC groep 2A (waarschijnlijk carcinogeen voor de mens) en groep 2B (mogelijk carcinogeen voor de mens). De geclassificeerde PAK-componenten bezitten zeer lage dampspanningen waardoor zij hoofdzakelijk voorkomen gebonden aan deeltjes. Eén van deze deeltjesgebonden PAK is benzo[a]pyreen waarvoor een targetvalue is opgenomen in de Europese Luchtkwaliteits Richtlijn (jaargemiddelde  $1 \text{ ng/m}^3$ ).

De totale emissie van PAK voor de diverse brandstoffen is weergegeven in figuur 9.



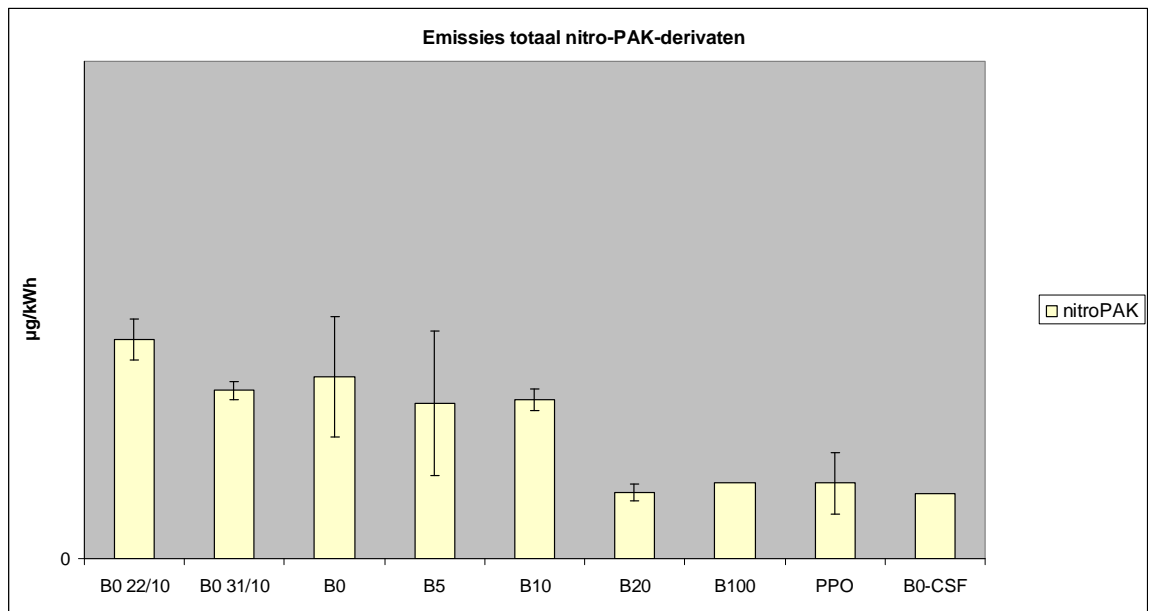
Figuur 9 Totale emissie van PAK per ETC rit, uitgedrukt in µg/kWh per brandstof.

De totale emissie van PAK voor B0, B5, B10 en B20 verschilt niet significant van elkaar. De emissies van B100 en PPO daar en tegen nemen met meer dan 80% af ten opzichte van B0. B0-csf neemt ten opzichte van B0 met meer dan 90% af. Een vergelijkbaar beeld geven ook de emissies van PAK-derivaten te zien (zie figuur 10) met uitzondering van de nitro-PAK.



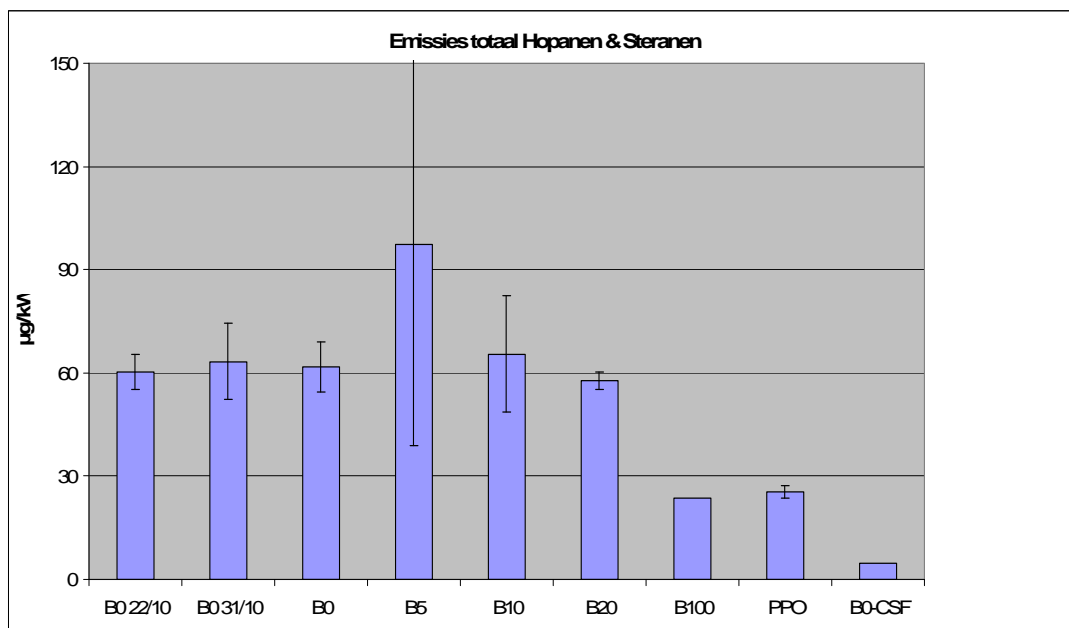
Figuur 10 Totale emissie van PAK-derivaten, per ETC rit, uitgedrukt in µg/kWh per brandstof.

De emissies van oxy-PAK nemen voor B100 en PPO ten opzichte van B0 af met circa 80% en voor B0-csf is dit percentage circa 95%. De afname in emissies van nitro-PAK (zie figuur 11) daarentegen is veel minder dan vergeleken met oxy-PAK. De afname van nitro-PAK bedraagt circa 58% in de emissies van B100 en PPO, en voor B0-csf bedraagt de afname circa 64%.



Figuur 11 Totale emissie van nitro-PAK per ETC rit, uitgedrukt in  $\mu\text{g/kWh}$  per brandstof.

De emissies van hopanen en steranen (zie figuur 12) geven een zelfde beeld te zien in afname bij B100, PPO en B0-csf. Hopanen en steranen worden in tegenstelling tot de PAK- en PAK-derivaten niet gevormd door onvolledige verbranding van brandstoffen in de motor, maar komen van nature voor in de smeerolie van de motor. Indien de emissies van olie in de uitlaatgas als een constante wordt beschouwd, dan is het niet te verklaren dat er een significante verlaging in emissies optreedt voor B100, en PPO. B0-csf geeft een nog lagere emissie van hopanen en steranen te zien, echter dit kan betekenen dat de emissie van olie in de uitlaatgas kennelijk wordt afgevangen door het closed sootfilter systeem.

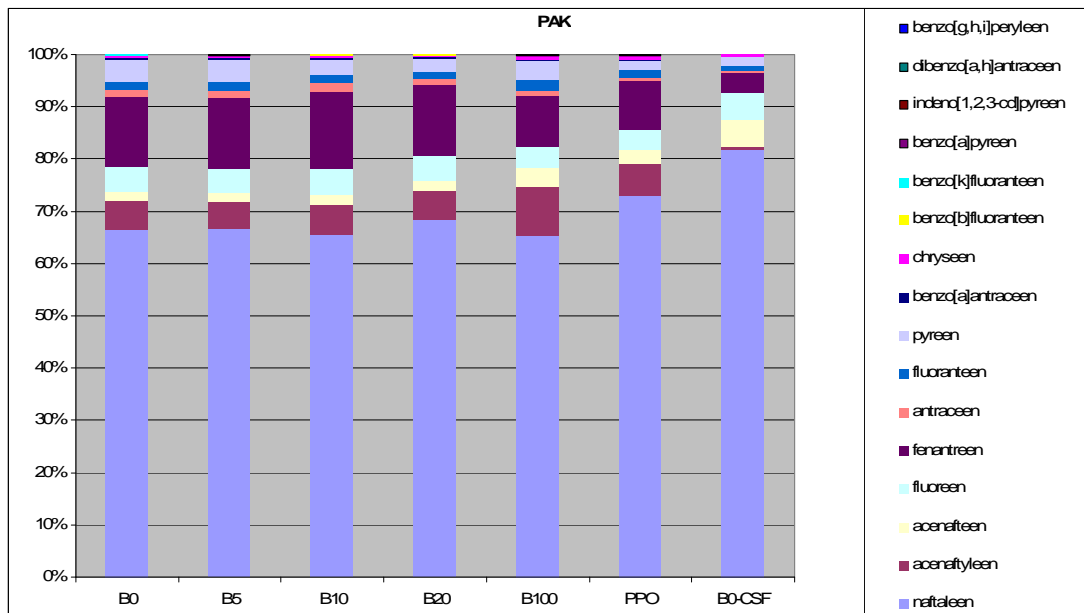


Figuur 12 Totale emissie van hopanen en steranen per ETC rit, uitgedrukt in  $\mu\text{g/kWh}$  per brandstof.



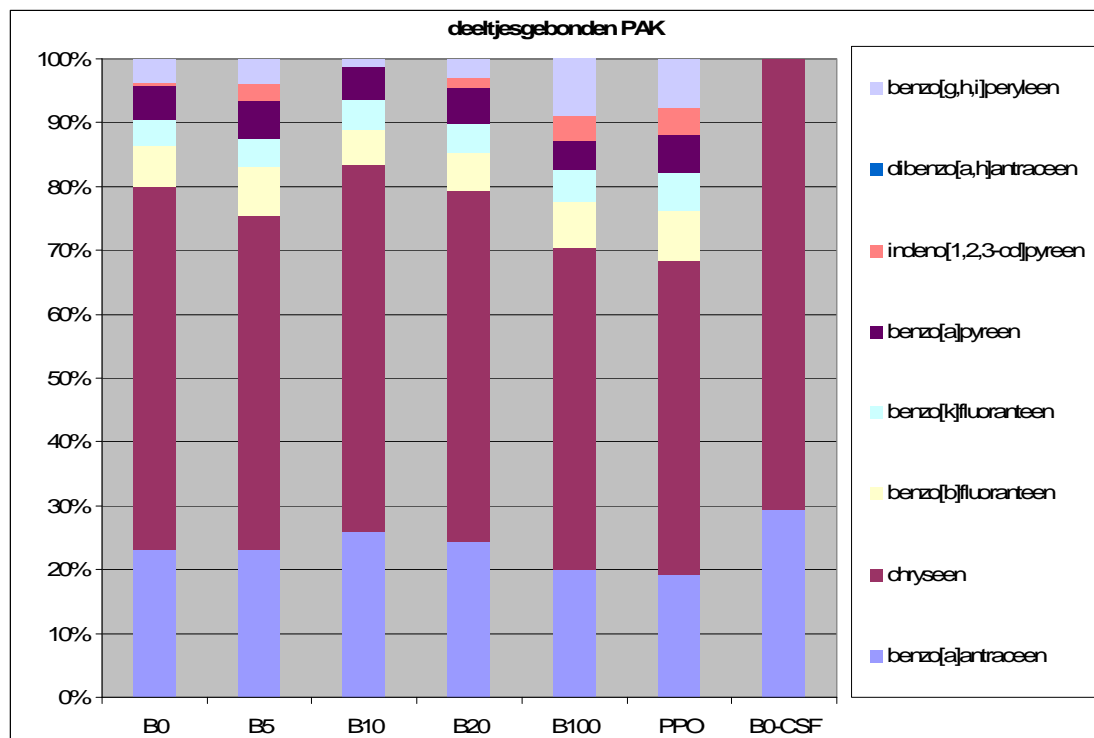
De samenstelling van de emissies van de afzonderlijke PAK-componenten, uitgedrukt als een percentage van de totale emissie staan weergegeven in figuur 13.

In figuur 13 is te zien dat voor alle brandstoffen geldt dat naftaleen, fenantreen, antraceen, fluoranteen en pyreen hoofdzakelijk het totaal aan PAK emissies bepaald.



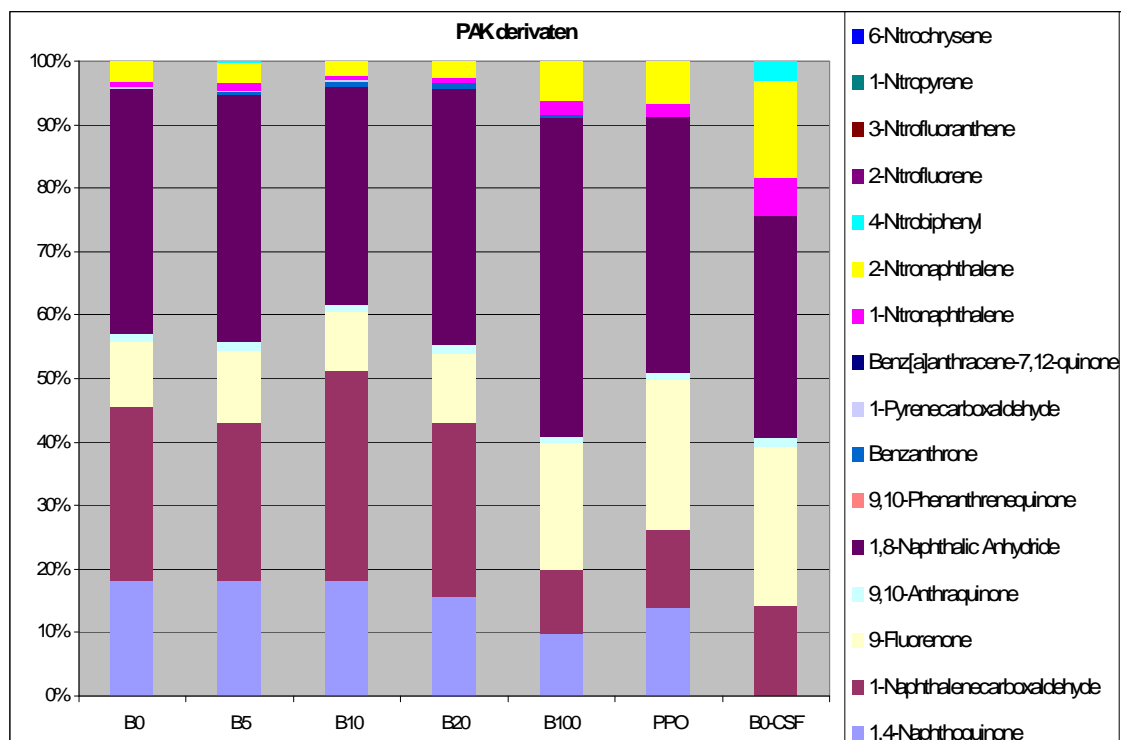
Figuur 13 Samenstelling van de afzonderlijke PAK-componenten, uitgedrukt al een percentage van de totale emissie per ETC per brandstof.

Indien de samenstelling wordt bekeken van de totale emissie van deeltjesgebonden PAK (figuur 14) dan wordt deze voor alle brandstoffen met uitzondering van B0-csf hoofdzakelijk bepaald door benzo[a]antraceen, chryseen en in mindere mate ook door benzo[b]fluoranteen. Voor B0-csf geldt dat de samenstelling extra verandert waarbij een relatieve toename te zien is voor benzo[a]antraceen en chryseen. Benzo[a]pyreen blijft relatief gelijk, met uitzondering voor B0-csf waarbij geen benzo[a]pyreen wordt geëmitteerd.



Figuur 14 Samenstelling van de afzonderlijke deeltjesgebonden PAK-componenten, uitgedrukt al een percentage van de totale emissie per ETC per brandstof.

Met betrekking tot de samenstelling van de PAK-derivaten blijkt dat de totale emissies voor alle brandstoffen hoofdzakelijk bepaald worden door de oxy-PAK (meer dan 90% van de totale emissie). Voor B0-csf neemt in de samenstelling het aandeel oxy-PAK af tot circa 75%. Van de totale samenstelling is dus 25% nitro-PAK die hoofdzakelijk wordt veroorzaakt door een relatieve toename van 1 en 2 nitronaphtalene en 4 nitrobifenylyl. Dit zelfde beeld is in lichte mate ook te zien voor de emissies van B100.

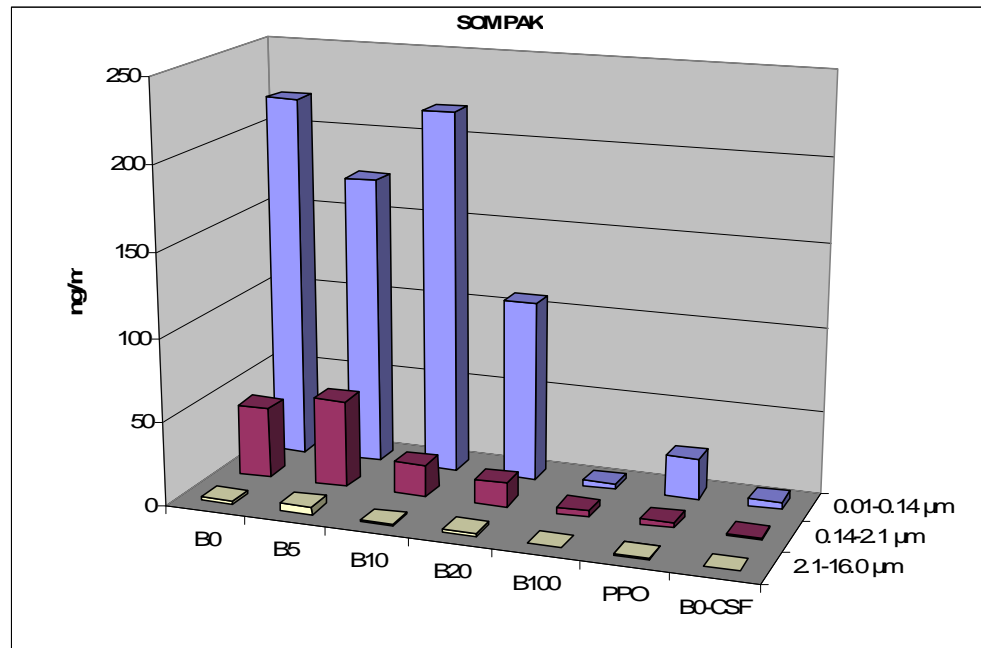


Figuur 15 Samenstelling van de afzonderlijke PAK-derivaten, uitgedrukt al een percentage van de totale emissie per ETC per brandstof.

#### 4.6 Chemische samenstelling in ultrafijn en fijn stof fracties van het uitlaatgas

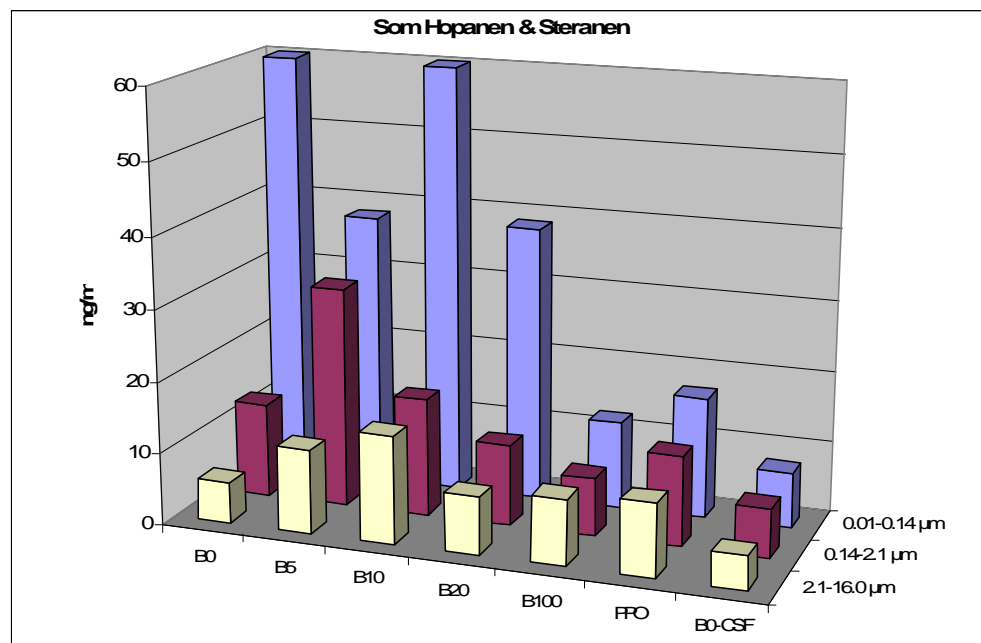
De verschillende deeltjesfracties afkomstig van de uitlaatgasemissies van de verschillende brandstoffen zijn bemonsterd met de Berner-impactor en geanalyseerd op deeltjesgebonden componenten voor PAK, nitro-PAK, oxy-PAK en hopanen en steranen. Figuur 16 laat de verdeling zien van de PAK over drie deeltjesgrootte fracties.

Voor deeltjesgebonden PAK zijn de concentraties het hoogst in de ultrafijn fractie 0,01-0,14  $\mu\text{m}$  gevolgd door de fijne fractie 0,14- 2,1  $\mu\text{m}$ . In de grove fractie 2,1- 16  $\mu\text{m}$  wordt nauwelijks PAK meer aangetroffen. Een vergelijkbare verdeling is ook gevonden voor oxy en nitro-PAK. Samenvattend kan worden gesteld dat dit verkennende onderzoek illustreert dat de chemische samenstelling van verschillende deeltjesgrootte fracties verschillend zijn met mogelijk verschillende effecten op de gezondheid.



Figuur 16 Het gehalte aan PAK in drie deeltjesgrootte fracties uitgedrukt in  $\text{ng/m}^3$  verdund uitlaatgas per ETC rit per brandstof.

De verdeling van hopanen en steranen (zie figuur 17) geven een ander beeld te zien dan voor de PAK. Concentraties van deze groep van componenten zitten meer verdeeld over zowel ultrafijne fractie als fijne en grove fractie, waarbij de hoogste concentraties in de ultrafijne fractie gevonden wordt. Het verschil kan worden verklaard doordat in tegenstelling tot PAK en PAK-derivaten, de hopanen en steranen niet worden gevormd tijdens onvolledige verbranding in de motor maar van nature voorkomen in de smeeroilie.



Figuur 17 Het gehalte aan hopanen en steranen in drie deeltjesgrootte fracties uitgedrukt in  $\text{ng/m}^3$  verdund uitlaatgas per ETC rit per brandstof.

#### 4.7 Elementanalyse SEM/RMA

De verschillende deeltjesgrootte fracties afkomstig van de uitlaatgasemissies van drie verschillende brandstoffen (B0, B100 en PPO) zijn bemonsterd met de Berner-impactor en geanalyseerd met SEM/RMA. Figuur 18 geeft de elementverdeling weer in de drie deeltjesgrootte fracties. De percentages (%) zijn een maat voor de totale hoeveelheid aan fijn stof (roet) bemonsterd met de Berner impactor. De absolute percentages zijn niet relevant, maar de percentages kunnen wel worden gebruikt om de relatieve hoeveelheden aan dieselroet voor de brandstoffen B0, B100 en PPO met elkaar te vergelijken.

Figuur 18 illustreert dat de grootste hoeveelheid fijn stof (roet) wordt gevormd bij de brandstof B0 en de kleinste hoeveelheid bij brandstof B100 (biodiesel). Ook blijkt dat de elementverdeling in dieselroet van de drie brandstoffen niet significant van elkaar verschillen; het geëmitteerde fijn stof (roet) bestaat voornamelijk uit koolstof en zuurstof. Dit blijkt ook uit tabel 4, waar alleen sporen (< 1%) aan natrium, fosfor, silicium, zwavel, chloor en calcium zijn aangetroffen met SEM/RMA.

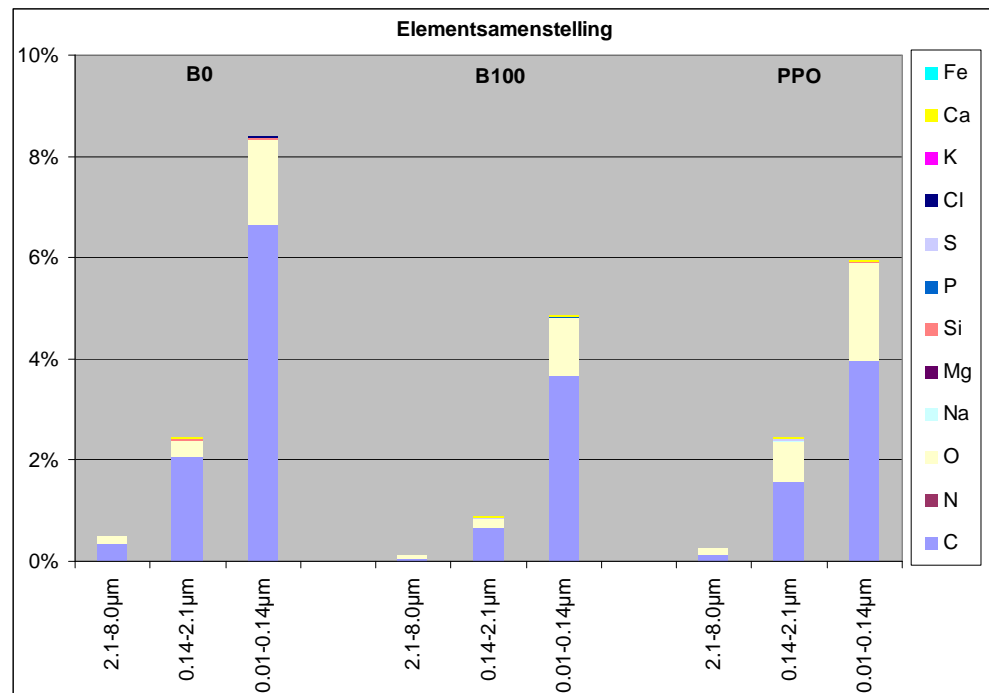
Tabel 3 laat zien dat minimale verschillen zijn tussen de deeltjesgrootte verdeling van de drie brandstoffen. In het algemeen wordt de grootste hoeveelheid aan fijn stof (roet) aangetroffen in de ultrafijne fractie van 0.01-0.14  $\mu\text{m}$ . Het hoogste percentage aan koolstof wordt aangetroffen in de brandstof B0 (diesel) en het laagste percentage in de brandstof PPO. Voor zuurstof is dit net omgekeerd, zodat de koolstof/zuurstof verdeling het hoogst is voor B0 en het laagst voor PPO. Deze resultaten zijn vergelijkbaar met de resultaten van de EC/OC: voor de brandstof B100 en vooral voor PPO is de OC concentratie in de uitlaatgasemissie hoger dan voor B0.

Tabel 3 Verdeling van fijn stof (PM), het koolstof percentage (% C) en de verdeling koolstof en zuurstof (C/O) in de drie deeltjesgrootte fracties.

Fractie	B0			B100			PPO		
	PM	% C	C/O	PM	% C	C/O	PM	% C	C/O
2.1-8.0 $\mu\text{m}$	5%	71%	2.4	2%	50%	1.0	3%	50%	1.0
0.14-2.1 $\mu\text{m}$	22%	85%	6.2	15%	74%	3.8	28%	65%	2.0
0.01-0.14 $\mu\text{m}$	74%	79%	4.0	83%	76%	3.3	69%	67%	2.0

Tabel 4 Elementverdeling van fijn stof (roet) in de drie verschillende brandstoffen.

Brandstof	C	O	Na	Si	P	S	Cl	Ca
B0	80%	19%	0.0%	0.6%	0.2%	0.1%	0.1%	0.3%
B100	75%	23%	0.2%	0.3%	0.4%	0.4%	0.0%	0.7%
PPO	66%	33%	0.1%	0.2%	0.3%	0.2%	0.0%	0.5%



Figuur 18 De relatieve elementverdeling, gemeten met SEM/RMA, in de drie deeltjesgrootte fracties.

## 5 Conclusies en aanbevelingen

In het kader van het gebundelde kennisinvesteringsonderzoek ‘emissiemetingen biobrandstoffen en Ultrafijn onderzoek (UFO)’ is onderzoek uitgevoerd met als doel meer inzicht te verkrijgen in de volgende vragen:

- Wat zijn de chemische emissiekenmerken voor B0, B5, B10, B20, B100 en PPO?
- Wat is de verdeling van chemische componenten over de ultrafijn, fijn en grove deeltjesfractie in de uitlaatgasemissie?
- Wat is het effect van een gesloten roetfiltersysteem op de emissies voor diesel-brandstof?

De bevindingen van het onderzoek zijn als volgt:

- De totale emissies van de ongereguleerde componenten gaan voor biodiesel omlaag in vergelijking met dieselemisseries.
- Diesel uitgerust met een gesloten roetfiltersysteem geeft voor alle ongereguleerde componenten een verlaging te zien in de emissie.
- De totale emissie van aldehyden voor biodiesel ten opzichte van diesel vermindert met circa 28%. PPO en diesel geven een vergelijkbare emissie. De totale emissie van aldehyden voor alle onderzochte brandstoftypes worden hoofdzakelijk bepaald door formaldehyde, acetaldehyde en acroleïne.
- Diesel met gesloten roetfilter geeft geen emissies aan aldehyden. Dit resultaat kan niet worden verklaard en dient daardoor in nieuw onderzoek te worden bevestigd.
- De totale emissie van VOC's (range van C6-C12) voor biodiesel ten opzichte van diesel vermindert met respectievelijk 70%. PPO en diesel met gesloten roetfilter geven een emissiereductie van 47%.
- Hoewel de totale VOC emissie in absolute zin afneemt voor biodiesel en PPO ten opzichte van diesel, blijkt dat de procentuele bijdrage van benzeen en 1,2,4 trimethylbenzeen aan de totale samenstelling van de emissies voor B100 en PPO significant toeneemt. Een vergelijkbare verandering in emissiepatroon geldt ook voor diesel met gesloten roetfilter waarbij een toename is van 1,2,4 trimethylbenzeen.
- Bij PPO is te zien dat de emissie aan methaan licht verhoogd is opzichte van diesel en de blends. In de diesel en de blends zijn de concentraties aan methaan gelijk aan die van de buitenlucht, namelijk circa 2300 ppb. Etheen is gevonden in alle emissies en varieert per brandstof tussen 40 en 70 ppb. Alleen PPO geeft een lichte verhoging in concentratie te zien van gemiddeld 95 ppb.
- De emissie voor totaal koolstof neemt af naarmate het percentage biodiesel in de diesel toeneemt. Voor biodiesel en PPO is de afname het grootst en bedraagt meer dan 80% ten opzichte van diesel. Voor diesel met gesloten roetfilter wordt alleen nog lage concentraties OC gemeten en is EC gereduceerd tot concentraties beneden de detectielimiet. De verhouding EC/OC voor diesel en diesel met 10 en 20% biodiesel bedraagt circa 3, echter voor biodiesel, PPO en diesel met gesloten roetfilter draait de verhouding om naar kleiner dan 1.
- De geëmitteerde hoeveelheid aan roet, niet alleen uitgedrukt in aantallen maar ook in massa, bevindt zich voor het grootste deel in de ultrafijne fractie (< 100 nm). Dit geldt zowel voor diesel, biodiesel als ook voor PPO. De metingen zijn relatief dicht bemonsterd na de uitlaat. Voor de buitenlucht geldt dat door coagulatieprocessen de massaverdeling verschuift naar de fractie >100 nm.

- De totale emissies voor PAK nemen meer dan 80% af voor biodiesel en PPO ten opzichte van diesel. De PAK-emissies voor diesel met gesloten roetfilter neemt af met 90%. Ditzelfde patroon geldt in mindere mate ook voor de PAK-derivaten.
- Met betrekking tot de samenstelling van de PAK-derivaten blijkt dat de totale emissies voor alle brandstoffen hoofdzakelijk bepaald worden door de oxy-PAK (meer dan 90% van de totale emissie). Voor diesel met gesloten roetfilter verandert de samenstelling waarbij aandeel oxy-PAK afneemt tot circa 75%. In de totale samenstelling van nitro-PAK is een relatieve toename te zien veroorzaakt door 1 – en 2 nitronaphtalene en 4 nitrobifenyyl. Ditzelfde beeld is in lichte mate ook te zien voor de emissies van biodiesel.
- Voor deeltjesgebonden PAK zijn de concentraties het hoogst in de ultrafijne fractie 0,01-0,14 µm gevolgd door de fijne fractie 0,14- 2,1 µm. In de grove fractie 2,1- 16 µm wordt nauwelijks PAK meer aangetroffen. Dezelfde verdeling is ook gevonden voor oxy en nitro-PAK.
- Hopanen en steranen zitten meer verdeeld over zowel ultrafijne fractie als fijne en grove fractie, waarbij de hoogste concentraties in de ultrafijne fractie gevonden wordt. Het verschil kan worden verklaard doordat in tegenstelling tot PAK en PAK-derivaten, de hopanen en steranen niet worden gevormd tijdens onvolledige verbranding in de motor maar van nature voorkomen in de smeeroilie.
- Dit onderzoek illustreert dat veranderingen plaatsvinden in de chemische samenstelling van uitlaatgasemissies voor biodiesel en PPO ten opzichte van diesel zowel voor deeltjesgebonden componenten als voor vluchtige componenten. Met betrekking tot de deeltjesgrootte fractie is duidelijk geworden dat voor alle brandstoftypes geldt dat de concentraties aan PAK, oxy-PAK en nitro-PAK het hoogst aanwezig is in de ultrafijne fractie. Europese wetgeving is gebaseerd op massa PM<sub>2,5</sub> en PM<sub>10</sub>, echter de gezondheidsrelevante componenten bevinden zich voornamelijk in de ultrafijne fractie.

Samenvattend kan worden gesteld dat uit dit verkennend onderzoek blijkt dat de chemische samenstelling van brandstofemissies zowel voor vluchtige als deeltjesgebonden componenten, verdeeld over de verschillende deeltjesgrootte fracties, verschillend. Om meer kennis te krijgen over emissies van verschillende brandstoffen en blends van brandstoffen met biobrandstof, is meer onderzoek gewenst naar chemische karakterisering, met name in de ultrafijne fractie.

De emissiemetingen zijn verricht onder ideale gecontroleerde proefomstandigheden, echter vertaling van de verkregen emissies naar buitenluchtcondities rondom stedelijk/verkeer en achtergrondsituaties is noodzakelijk.



## 6 Referenties

Kadijk G., Rabé E., Verbeek R (2008) Uitlaatgasemissies van PPO en biodiesel in Heavy Duty motoren. TNO rapport MON-RPT-033-DTS-2008-00153

Murrells T., Li Y. (2008) Road Transport Emissions from biodiesel consumption in the UK, AEAT/ENV/R/2662

Houtzager M.M.G. (2005) Report on the sampling and analysis of unregulated components in exhaust of modern passenger cars on petrol, diesel, automotive LPG and CNG. TNO report R &I-A 2005/007

Verbeek R., Vermeulen R.J., Rabé E.L.M., Krul C.A.M., Kooter I.M., Houtzager M.M.G. (2008) Investigation into the effect of Retrofit Particulate filters on the exhaust gas emissions of emissions of diesel passenger cars TNO report MON-RPT-033-DTS-2008-00804

Hendriksen P. *et al.* Evaluation of the environmental impact of modern passenger cars on petrol, automotive and CNG

Bünger J., Krahl, Baum K., Schröder O., Müller M., Westphal G., Ruhnau P., Schulz T.G., Hallier E. Strong mutagenic effects of dieselengine emissions using vegetable oil as fuel. Arch Toxicol. 2007 Aug 81(8): 599-603

## 7 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever:

Ingeborg Kooter TNO

Namen en functies van de projectmedewerkers:

Peter Tromp (BenO) Data verwerking en analyse

Alex van Renesse v Duivenbode (B&O) Analyse

Henk de Weerd (BenO) Analyse

Helgah Makarem (BenO) Analyse

Alexandra Jedyńska (BenO) Analyse

Sasja Walraven (BenO) Analyse

Gerrit Kadijk (IenT) Coördinator motorproefstand experiment

Jan Noomen (IenT) Monsterneming motorproefstand

Wouter Beuman (IenT) Operator motorproefstand

Jan Willem de Koning (IenT) Motorproefstand

Ingeborg Kooter (BenO) Toxicologie

Hilbrand Weststrate (BenO) Meetopstelling

Ilse Tuinman (DenV): Berner meetapparatuur

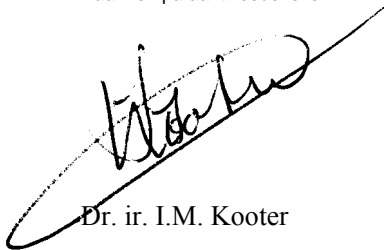
Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed:

Meetfaciliteiten Power Trains TNO IenT

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad:

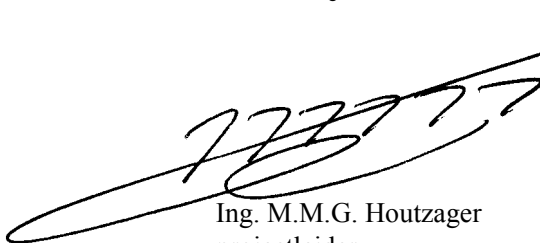
augustus – december 2008

Naam en paraaf tweede lezer:



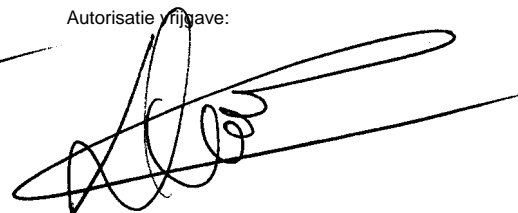
Dr. ir. I.M. Kooter

Ondertekening:



Ing. M.M.G. Houtzager  
projectleider

Autorisatie vrijgave:



Dr. L.A. van de Kuil  
afdelingshoofd

# 1 Meetgegevens in concentraties van de afzonderlijke componenten

## Aldehyden

testnr	211	215	311	314	221	225	231	235	241	245	251	255	261	265	361	365	271	275
Automotive	B0	B0	B0	B0	B5	B5	B10	B10	B20	B20	B100	B100	PPO	PPO	PPO	PPO	B0-CSF	B0-CSF
brandstof	8183-10	8183-17	8183-098	8183-100	8183-23	8183-29	8183-48	8183-50	8183-52	8183-54	8183-55	8183-57	8183-094	8183-096	8183-120	8183-122	8183-124	8183-126
TNO-MA code	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh
eenheid	11,35	11,56	11,6	11,59	11,88	12,55	12,08	12,63	11,42	12,51	11,38	11,97	11,74	11,88	11,54	11,88	12,71	12,26
Dilution factor																		
formaldehyde	45,6	42,1	43,9	41,7	42,4	52,7	37,9	41,3	36,7	31,7	33,1	31,5	41,8	38,9	44,3	45,6	0,0	0,0
aceetaldehyde	17,9	16,3	16,5	16,0	15,4	21,3	14,0	15,8	13,6	11,5	13,6	11,8	17,8	15,7	18,1	17,6	0,0	0,0
acroleine	6,0	5,3	5,0	4,7	5,9	7,5	5,1	5,5	4,9	4,0	5,4	5,5	10,8	10,4	12,5	13,5	0,0	0,0
aceton	126,5	108,4	256,7	546,3	289,4	366,0	105,6	382,3	205,5	58,3	124,5	127,1	240,0	178,1	244,0	100,7	0,0	0,0
propionaldehyde	3,3	3,0	2,9	2,9	3,1	3,8	2,8	2,9	2,7	2,2	3,0	2,4	3,5	3,2	3,8	3,8	0,0	0,0
crotonaldehyde	2,2	2,1	2,1	1,5	2,0	2,3	1,7	1,6	1,4	1,3	1,1	1,1	1,9	1,9	2,0	2,0	0,0	0,0
n-butyraldehyde	2,3	1,9	2,1	2,1	2,5	3,3	2,6	2,6	1,8	1,8	1,5	1,6	2,3	2,2	2,6	2,5	0,0	0,0
benzaldehyde	1,6	0,0	1,4	1,5	1,1	1,4	1,1	0,0	1,1	1,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0
iso-valeraldehyde	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-valeraldehyde	0,8	0,3	0,4	0,4	0,7	0,9	0,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	1,8	1,3	1,7	1,8	0,0	0,0
o-tolualdehyde	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
m-tolualdehyde	3,8	3,4	3,0	3,1	2,6	2,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	2,4	2,1	2,1	0,0	0,0
p-tolualdehyde	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
hexanal	1,0	0,9	0,8	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,7	0,0	2,9	2,3	2,7	3,0	0,0	0,0
2,5-dimethylbenzaldehyde	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>totaal aldehyden</b>	<b>211,5</b>	<b>183,7</b>	<b>334,8</b>	<b>621,0</b>	<b>365,1</b>	<b>462,1</b>	<b>173,3</b>	<b>452,0</b>	<b>267,6</b>	<b>113,8</b>	<b>183,8</b>	<b>180,9</b>	<b>326,2</b>	<b>256,7</b>	<b>334,0</b>	<b>193,9</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>
<b>totaal aldehyden (excl aceton)</b>	<b>85,0</b>	<b>75,3</b>	<b>78,1</b>	<b>74,7</b>	<b>75,6</b>	<b>96,1</b>	<b>67,7</b>	<b>69,7</b>	<b>62,1</b>	<b>55,5</b>	<b>59,3</b>	<b>53,8</b>	<b>86,2</b>	<b>78,6</b>	<b>89,9</b>	<b>93,2</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>

## VOC range C1-C5

testnr	211	215	311	314	221	225	231	235	241	245	251	261	361	365	271	274
brandstof	B0	B0	B0	B0	B5	B5	B10	B10	B20	B20	B100	PPO	PPO	PPO	B0 CSF	B0 CSF
TNO-MA code	8183-15	8183-22	8183-63	8183-64	8183-28	8183-34	8183-39	8183-40	8183-41	8183-42	8183-43	8183-61	8183-130	8183-131	8183-132	8183-133
eenheid	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
methaan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	550	250	0	0
ethaan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
etheen	34	13	52	42	46	41	39	69	49	69	40	109	119	59	0	0
acetyleen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
propaan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
propeen	0	0	0	0	0	42	0	0	0	0	0	0	41	42	0	0
isobutaan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0	0	0	0
n-butaan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	43
isobuteen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	39	0	25	0
13butadien	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
isopentaaan	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	0
n-pentaaan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Totaal C1-C5</b>	<b>52</b>	<b>13</b>	<b>52</b>	<b>42</b>	<b>46</b>	<b>83</b>	<b>39</b>	<b>69</b>	<b>49</b>	<b>94</b>	<b>40</b>	<b>109</b>	<b>749</b>	<b>351</b>	<b>39</b>	<b>43</b>

## VOC's range C6-C12

Dilution ratio second PM-tunnel testnr	3,69 211-P	3,69 215-P	3,69 311-P	3,69 314-P	3,69 221-P	3,69 225-P	3,69 231-P	3,69 235-P	3,69 241-P	3,69 245-P	3,69 251-P/255-P	3,69 261-P/265-P	3,69 361-P/365-P	3,69 271-P/275-P
brandstof	B0 22/10	B0 22/10	B0 31/10	B0 31/10	B5	B5	B10	B10	B20	B20	B100	PPO	PPO	B0-CSF
TNO-MA code	8183-11	8183-18	8183-106	8183-107	8183-24	8183-30	8183-71	8183-72	8183-74	8183-75	8183-76	8183-105	8183-147	8183-144
eenheid	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh
Dilution factor	11,35	11,56	11,6	11,59	11,88	12,55	12,08	12,63	11,42	12,51	11,38	11,74	11,54	12,71
Aantal ETC-testen	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	6	5	6	6
naftaleen	654,4	535,7	692,5	736,6	806,2	673,3	620,9	870,8	693,0	959,0	120,7	179,1	167,3	67,8
acenaftyleen	52,0	53,5	58,1	60,1	64,5	45,8	57,9	74,3	61,0	73,5	17,4	16,4	13,1	0,7
acenaften	16,8	19,7	18,7	21,1	28,8	15,0	19,7	20,5	23,7	28,6	6,5	7,2	5,4	4,1
fluoreen	43,1	42,7	43,6	48,3	66,0	38,7	55,1	60,7	41,1	66,7	7,8	9,6	9,0	4,2
fenantreen	123,5	125,3	139,8	146,9	172,3	123,5	150,7	181,3	145,2	185,2	18,0	24,1	19,2	3,2
antraceen	11,0	10,6	12,5	14,1	18,1	10,4	17,9	22,4	16,2	14,4	1,6	2,1	1,4	0,2
fluoranteen	14,4	13,9	16,7	16,5	23,9	16,1	16,4	16,0	14,5	16,7	3,9	3,8	2,9	1,0
pyreen	39,9	40,3	40,5	49,7	56,2	38,9	37,0	35,2	29,2	34,1	6,8	4,6	4,4	1,3
benzo[a]antraceen	2,1	2,2	2,1	2,1	2,4	2,4	2,5	2,4	1,9	2,3	0,4	0,5	0,5	0,1
chryseen	5,4	5,4	5,1	4,8	5,3	5,7	5,2	5,6	4,4	5,2	1,0	1,4	1,1	0,3
benzo[b]fluoranteen	0,6	0,7	0,6	0,5	0,7	0,9	0,5	0,5	0,4	0,6	0,1	0,2	0,2	0,0
benzo[k]fluoranteen	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,1	0,2	0,1	0,0
benzo[a]pyreen	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,2	0,1	0,0
indeno[1,2,3-cd]pyreen	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
dibenzo[a,h]antraceen	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
benzo[g,h,i]peryleen	0,2	0,2	0,3	0,6	0,4	0,4	0,2	0,0	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0
SOM	964,3	851,1	1031,4	1102,0	1246,2	972,6	984,8	1290,7	1031,9	1387,5	184,8	249,7	225,1	83,0
som semi-vluchtig	955,2	841,7	1022,3	1093,1	1236,0	961,7	975,5	1281,2	1023,8	1378,2	182,8	246,9	222,7	82,6
som deeltjesgebonden	9,1	9,4	9,0	8,9	10,2	10,9	9,3	9,5	8,1	9,2	2,0	2,8	2,3	0,5

## PAK

Dilution ratio second PM-tunnel testnr	3,69 211-P	3,69 215-P	3,69 311-P	3,69 314-P	3,69 221-P	3,69 225-P	3,69 231-P	3,69 235-P	3,69 241-P	3,69 245-P	3,69 251-P/255-P	3,69 261-P/265-P	3,69 261-P/365-P	3,69 271-P/275-P
brandstof	B0 22/10	B0 22/10	B0 31/10	B0 31/10	B5	B5	B10	B10	B20	B20	B100	PPO	PPO	B0-CSF
TNO-MA code	8183-11	8183-18	8183-106	8183-107	8183-24	8183-30	8183-71	8183-72	8183-74	8183-75	8183-76	8183-105	8183-147	8183-144
eenheid	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh
Dilution factor	11,35	11,56	11,6	11,59	11,88	12,55	12,08	12,63	11,42	12,51	11,38	11,74	11,54	12,71
Aantal ETC-testen	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	6	5	6	6
naftaleen	654,4	535,7	692,5	736,6	806,2	673,3	620,9	870,8	693,0	959,0	120,7	179,1	167,3	67,8
acenaftyleen	52,0	53,5	58,1	60,1	64,5	45,8	57,9	74,3	61,0	73,5	17,4	16,4	13,1	0,7
acenafteen	16,8	19,7	18,7	21,1	28,8	15,0	19,7	20,5	23,7	28,6	6,5	7,2	5,4	4,1
fluoreen	43,1	42,7	43,6	48,3	66,0	38,7	55,1	60,7	41,1	66,7	7,8	9,6	9,0	4,2
fenantreen	123,5	125,3	139,8	146,9	172,3	123,5	150,7	181,3	145,2	185,2	18,0	24,1	19,2	3,2
antraceen	11,0	10,6	12,5	14,1	18,1	10,4	17,9	22,4	16,2	14,4	1,6	2,1	1,4	0,2
fluoranteen	14,4	13,9	16,7	16,5	23,9	16,1	16,4	16,0	14,5	16,7	3,9	3,8	2,9	1,0
pyreen	39,9	40,3	40,5	49,7	56,2	38,9	37,0	35,2	29,2	34,1	6,8	4,6	4,4	1,3
benzo[a]antraceen	2,1	2,2	2,1	2,1	2,4	2,4	2,5	2,4	1,9	2,3	0,4	0,5	0,5	0,1
chryseen	5,4	5,4	5,1	4,8	5,3	5,7	5,2	5,6	4,4	5,2	1,0	1,4	1,1	0,3
benzo[b]fluoranteen	0,6	0,7	0,6	0,5	0,7	0,9	0,5	0,5	0,4	0,6	0,1	0,2	0,2	0,0
benzo[k]fluoranteen	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,1	0,2	0,1	0,0
benzo[a]pyreen	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,2	0,1	0,0
indeno[1,2,3-cd]pyreen	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
dibenzo[a,h]antraceen	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
benzo[g,h,i]peryleen	0,2	0,2	0,3	0,6	0,4	0,4	0,2	0,0	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0
<b>SOM</b>	964,3	851,1	1031,4	1102,0	1246,2	972,6	984,8	1290,7	1031,9	1387,5	184,8	249,7	225,1	83,0
<b>som semi-vluchtig</b>	955,2	841,7	1022,3	1093,1	1236,0	961,7	975,5	1281,2	1023,8	1378,2	182,8	246,9	222,7	82,6
<b>som deeltjesgebonden</b>	9,1	9,4	9,0	8,9	10,2	10,9	9,3	9,5	8,1	9,2	2,0	2,8	2,3	0,5

## Nitro-PAK en oxy-PAK

testnr	211-P	215-P	311-P	314-P	221-P	225-P	231-P	235-P	241-P	245-P	251-P/255-P	261-P/265-P	361-P/365-P	271-P/275-P
brandstof	B0 22/10	B0 22/10	B0 31/10	B0 31/10	B5	B5	B10	B10	B20	B20	B100	PPO	PPO	B0-CSF
TNO-MA code	8183-11	8183-18	8183-106	8183-107	8183-24	8183-30	8183-71	8183-72	8183-74	8183-75	8183-76	8183-105	8183-147	8183-144
eenheid	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh
Dilution factor	11,35	11,56	11,6	11,59	11,88	12,55	12,08	12,63	11,42	12,51	11,38	11,74	11,54	12,71
Aantal ETC-testen	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	6	5	6	6
1,4-Naphthoquinone	79,2	73,2	60,0	85,0	88,4	55,3	68,1	120,1	70,3	77,2	7,8	15,2	9,0	0,0
1-Naphthalenecarboxaldehyde	106,3	95,3	96,1	149,2	110,0	86,8	135,6	210,3	130,9	131,5	8,1	12,5	8,6	3,8
9-Fluorenone	45,9	42,4	41,3	38,5	48,2	41,5	44,2	54,7	51,8	51,1	15,9	25,9	14,8	6,7
9,10-Anthraquinone	5,7	5,4	5,6	5,8	6,3	4,3	5,4	5,0	5,1	6,1	0,7	1,1	0,8	0,4
1,8-Naphthalic Anhydride	93,9	117,2	196,8	220,4	151,8	155,3	143,8	212,8	177,7	206,2	40,0	36,1	33,7	9,4
9,10-Phenanthrenequinone	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzanthrone	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2	4,5	5,9	4,2	4,4	0,4	0,0	0,0	0,0
1-Pyrenecarboxaldehyde	0,6	1,0	0,9	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7	0,5	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0
Benz[a]anthracene-7,12-quinone	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-Nitronaphthalene	5,5	4,7	3,0	2,8	5,4	3,2	3,6	3,7	3,8	4,0	1,7	2,4	1,4	1,6
2-Nitronaphthalene	17,1	15,3	9,4	8,4	16,2	9,9	11,3	11,7	11,6	12,6	5,0	7,3	4,0	4,1
4-Nitrobiphenyl	0,8	0,0	0,0	0,0	1,9	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8
2-Nitrofluorene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3-Nitrofluoranthene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-Nitropyrene	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6-Nitrochrysene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>SOM</b>	355,0	355,0	413,1	511,4	428,9	361,3	417,2	626,5	455,8	493,7	79,6	100,4	72,3	26,7
<b>som oxyPAK</b>	331,6	334,4	400,7	500,3	405,5	348,2	402,4	610,1	440,4	477,1	72,9	90,7	66,9	20,3
<b>som nitroPAK</b>	23,4	20,6	12,4	11,1	23,4	13,2	14,8	16,4	15,4	16,6	6,7	9,7	5,4	6,5



## EC/OC

testnr	211-E	215-E	311-E	314-E	221-E	225-E	231-E	235-E	241-E	245-E	251-E/255-E	261-E/265-E	361-E/365-E	271-E/275-E
brandstof	B0 22/10	B0 22/10	B0 31/10	B0 31/10	B5	B5	B10	B10	B20	B20	B100	PPO	PPO	B0-CSF
TNO-MA code	8183-14	8183-21	8183-112	8183-113	8183-27	8183-33	8183-65	8183-66	8183-67	8183-68	8183-69	8183-111	8183-143	8183-142
eenheid	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh	mg/kWh
Dilution factor	11,35	11,56	11,6	11,59	11,88	12,55	12,08	12,63	11,42	12,51	11,38	11,74	11,54	12,71
Aantal ETC-testen	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	6	5	6	6
EC	366,8	387,7	402,8	418,1	257,2	384,3	345,3	355,5	266,7	280,5	17,9	32,3	24,0	0,0
OC	178,8	108,9	121,1	112,4	68,0	82,8	107,6	121,3	97,4	84,7	27,1	66,0	51,9	27,5
TC	545,7	496,8	523,9	530,5	325,2	467,1	452,9	476,9	364,1	365,2	44,9	98,3	75,9	27,5

## Hopanen en steranen

testnr	211-P	215-P	311-P	314-P	221-P	225-P	231-P	235-P	241-P	245-P	251-P/255-P	261-P/265-P	361-P/365-P	271-P/275-P
brandstof	B0 22/10	B0 22/10	B0 31/10	B0 31/10	B5	B5	B10	B10	B20	B20	B100	PPO	PPO	B0-CSF
TNO-MA code	8183-11	8183-18	8183-106	8183-107	8183-24	8183-30	8183-71	8183-72	8183-74	8183-75	8183-76	8183-105	8183-147	8183-144
eenheid	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh	µg/kWh
Dilution factor	11,35	11,56	11,6	11,59	11,88	12,55	12,08	12,63	11,42	12,51	11,38	11,74	11,54	12,71
Aantal ETC-testen	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	6	5	6	6
Ts	8,1	6,2	6,8	7,5	6,9	6,6	6,6	5,8	5,5	8,4	1,7	2,3	2,0	0,9
Tm	4,4	4,4	5,0	5,7	8,3	4,7	4,8	4,6	3,6	4,7	1,4	1,8	1,6	0,6
H29ab	17,1	14,6	15,2	20,1	37,8	16,0	21,9	15,2	15,8	16,4	6,1	6,7	6,3	1,6
H29aa/ba	0,0	0,2	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H30ab	11,6	10,7	10,3	14,6	30,7	11,4	14,8	11,4	11,3	11,5	4,5	5,3	4,5	0,5
H30ba	0,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,1	0,1	0,0
H30bb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
H31S	8,8	7,2	5,6	8,8	21,7	4,2	9,8	4,6	6,6	5,8	4,0	3,9	3,6	0,2
H31R	5,1	3,5	3,2	4,8	15,1	4,0	7,2	3,6	5,0	4,5	2,3	2,4	1,9	0,0
C27abbR	2,6	2,8	2,0	2,4	2,9	2,3	2,6	2,3	2,3	1,9	0,7	0,8	1,2	0,0
C27aaaR	1,0	0,9	1,3	0,0	4,8	1,1	1,4	0,0	0,9	0,0	0,6	0,3	0,0	0,1
C28abbR	0,0	0,5	0,5	1,2	0,0	0,6	1,4	0,6	0,5	0,6	0,3	0,3	0,0	0,1
C29abbR	2,0	2,3	2,0	2,4	3,5	1,9	2,6	1,5	1,9	2,2	1,0	1,0	1,2	0,2
C29abbS	3,1	3,1	3,1	3,2	6,7	3,0	4,3	3,5	2,6	3,3	1,2	1,6	1,5	0,3
SOM	63,6	56,5	55,3	71,0	138,9	56,0	77,4	53,5	56,0	59,7	23,8	26,5	24,0	4,5

## 2 Gegevens monsterneming

### Aldehyden

testnr	brandstof	totaal volume bemonsterd	aantal ritten
211	B0	31,514 ltr	3
215	B0	30,992 ltr	3
221	B5	22,058 ltr	3
225	B5	20,954 ltr	3
231	B10	29,476 ltr	3
235	B10	18,792 ltr	3
241	B20	22,953 ltr	3
245	B20	33,871 ltr	3
251	B100	26,826 ltr	3
255	B100	26,443 ltr	3
261	PPO	26,220 ltr	3
265	PPO	32,558 ltr	3
361	PPO	23,888 ltr	3
365	PPO	30,724 ltr	3
311	B0	24,465 ltr	3
314	B0	16,361 ltr	2
277	blanco	32,126 ltr	0
280	blanco	32,146 ltr	0
283	blanco	26,279 ltr	0
271	B0-CSF	29,903 ltr	3
275	B0-CSF	34,114 ltr	3

### PAK en- derivaten, hopanen en steranen

testnr	brandstof	totaal volume bemonsterd	aantal ritten
277-P	blanco	4,5 m3	3
283-P	blanco	4,5 m3	3
280-P	blanco	4,5 m3	3
211-P	B0	4,5 m3	3
215-P	B0	4,5 m3	3
311-P	B0	4,5 m3	3
314-P	B0	4,5 m3	3
221-P	B5	4,5 m3	3
225-P	B5	4,5 m3	3
231-P	B10	4,5 m3	3
235-P	B10	4,5 m3	3
241-P	B20	4,5 m3	3
245-P	B20	4,5 m3	3
251-P/255-P	B100	9 m3	6
261-P/265-P	PPO	7,5 m3	5
361-P/365-P	PPO	9 m3	6
271-P/275-P	B0-CSF	9 m3	6

EC/OC

testnr	brandstof	totaal volume bemonsterd	aantal ritten
277-E	blanco	0,187 m3	0
283-E	blanco	0,187 m3	0
280-E	blanco	0,187 m3	0
211-E	B0	0,187 m3	3
215-E	B0	0,187 m3	3
311-E	B0	0,187 m3	3
314-E	B0	0,187 m3	3
221-E	B5	0,187 m3	3
225-E	B5	0,187 m3	3
231-E	B10	0,187 m3	3
235-E	B10	0,187 m3	3
241-E	B20	0,187 m3	3
245-E	B20	0,187 m3	3
251-E/255-E	B100	0,374 m3	6
261-E/265-E	PPO	0,3117 m3	5
361-E/365-E	PPO	0,374 m3	6
271-E/275-E	B0-CSF	0,374 m3	6

Metingen voor VOC (C6-C12) op tenax per sample van 3 ritten:

totaal volume 1549 ml

Metingen voor VOC (C1-C5) in tedlar bags, per sample van 3 ritten

75 ml/min over 90 minuten